Über
die Farbe, Fluoreszenz, Phototropie und einige Synthesen der Fulgide.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Theodor Badenhausen

aus **Cassel.**

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 31. Mai 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meiner Mutter und
dem Andenken meines Vaters in Liebe
und Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Stobbe

für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung und für das mir im reichsten Maße bewiesene Wohlwollen den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0100

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 9

I. Teil.

Optische Untersuchungen der Fulgide 11
Art und Weise der Farbenfeststellung 13
Einfluß der Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkylgruppen 15
Einfluß der Phenylgruppe 16
Einfluß der Diphenylengruppe 18
Einfluß der Kernsubstituenten auf die Farbe der Arylfulgide . 20
Einfluß der Stellung der Kernsubstituenten auf die Farbe isomerer Fulgide 22
Einfluß verschiedener anderer Radikale auf den Farbenton . . 24
Die Farben einiger isomerer Fulgide 26
Zusammenstellung der Resultate 28
Tabellen der Fulgide 29
Graphische Darstellung der Absorptionsbanden der Fulgidlösungen 42
Fluoreszenz 47
Art und Weise der Untersuchung 48
Phototropie 52
Art und Weise der Untersuchung 52

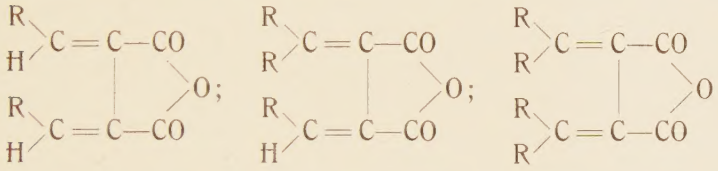
II. Teil.

Chemische Untersuchung einiger Fulgide 55
A. Einleitung und allgemeiner Teil 55
B. Experimenteller Teil 65
I. Über die Kondensationsprodukte von Phenylitaconsäureester mit Aldehyden 65
a) Phenylitaconsäureester mit Piperonal 65
Gewinnung der α-Piperonyl-δ-phenyl-fulgensäure und ihres Anhydrids 65
b) Phenylitaconsäureester mit Anisaldehyd 67
Gewinnung der α-(p-Methoxyphenyl)-δ-phenyl-fulgensäure und ihres Anhydrids 67

II. Über die Kondensationsprodukte von Phenylitaconsäureester mit Ketonen 67
Phenylitaconsäureester mit Fluoren 67
Die α-Diphenylen-δ-phenyl-fulgensäure 67
Die α-Fluorylen-γ-phenylparaconsäure 69
Das α-Diphenylen-δ-phenyl-fulgid 71
Kondensation des Phenylitaconsäureesters mit Benzophenon. 72
a) Gewinnung der α-(Diphenylmethylen)-γ-phenylparaconsäure 72
b) Versuche, die α-Phenyl-δδ-Diphenylfulgensäure zu lactonisieren 73
c) Versuch, die Lactonsäure in Dicarbonsäure überzuführen . 74
III. Kondensation des Diphenylitaconsäureesters mit Piperonal . 74
Die α-Piperonyl-δδ-Diphenyl-fulgensäure und ihr Anhydrid 74
Oxydation des Fulgides 75
Reduktion der α-Piperonyl-δδ-Diphenyl-Fulgensäure . . . 76
Gewinnung der α-Piperonyl-δδ-diphenylbutan-βγ-dicarbonsäure 76
Das Anhydrid der α-Piperonyl-δδ-diphenyl-butan-βγ-dicarbonsäure 77
Das Allofulgid 78
Reduktion der Allofulgensäure 79
Oxydation der Allofulgensäure 80
Das Isofulgid 80
Die Isofulgensäure 81
Reduktion der Isofulgensäure 81
Oxydation der Isofulgensäure 82
Verhalten des α-Piperonyl-δδ-diphenyl-fulgides in siedender Naphtalinlösung 83
Photogramme 85

Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren beschäftigen sich Stobbe[1]) und seine Schüler mit der Untersuchung der Butadiën-β-γ-dicarbonsäureanhydride, deren Konstitution durch folgende Formeln



ausgedrückt wird. Die Radikale „R“ sind sowohl Alkyle als auch Aryle.

Diese Anhydride, neuerdings Fulgide[2]) genannt, sind, mit Ausnahme der rein aliphatischen, farbige Verbindungen, deren Farbenton abhängig ist von dem Vorhandensein und von der Zusammensetzung der verschiedenen Radikale an α- und δ-Stelle der Butadiënkette.

Um diese Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution eingehender zu untersuchen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Stobbe die Absorptionsspektra der Chloroformlösungen fast aller bisher dargestellter Fulgide bestimmt und gleichzeitig die Fluoreszenzerscheinungen, die ja mit der Farbe in engster Beziehung stehen, ebenfalls untersucht.

Alle synthetisch gewonnenen Fulgide zeigen ein merkwürdiges Verhalten bei der Einwirkung von Licht und Wärme.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2232, 2236.

[2]) Ebenda **38**, 3673.

Sie werden hierbei in farblose oder in andersfarbige Anhydride verwandelt, die ich ebenfalls auf ihre Absorptionsspektra und auf ihre Fluoreszenzfähigkeit untersucht habe.

Alle diese Resultate finden sich in dem ersten Teile der vorliegenden Abhandlung; ich habe sie der besseren Übersicht halber in große Tabellen eingereiht (s. S. 29—41).

Im zweiten Teile der Abhandlung (S. 55—84) berichte ich über die Synthese mehrerer Fulgide und über deren Umlagerungsprodukte mit Licht und Wärme.

I. Teil.

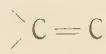
Optische Untersuchungen der Fulgide.

Schon seit langer Zeit ist die Farbe der organischen Verbindungen Gegenstand chemischer Forschung gewesen. Im Jahre 1868 legten Gräbe und Liebermann[1]) dar, daß die Farbe an eine gewisse dichtere Bindung der Atome geknüpft sei. Wird diese z. B. durch Addition von Wasserstoff aufgehoben, so verschwindet die Farbe. Später wies O. N. Witt[2]) nach, daß die Farbe durch die Anwesenheit gewisser Atomgruppen bedingt ist, die er Chromophore nennt. Hierzu gehören die Azogruppe N = N, die Nitrogruppe NO_2 und andere. R. Nietzki[3]) stellte dann eine Farbenregel auf, nach der die chromophore Gruppe dann am wirksamsten ist, wenn sie in einem möglichst kohlenstoffreichen Atomkomplex steht. In jüngster Zeit hat sich besonders M. Schütze[4]) verdient gemacht, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution zu finden. Das Ergebnis seiner Untersuchungen ist, daß die Atome oder Atomgruppen bei ihrem Eintritt in die Molekel (für die Verbindungen desselben Chromophors und für dasselbe Lösungsmittel) charakteristische Vertiefungen oder Erhöhungen des Farbentons bewirken. Die ersteren Gruppen nennt er bathochrome, die zweiten hypsochrome. Die Kohlenwasserstoffradikale wirken stets bathochrom; in homologen Reihen nimmt daher die Nüance mit dem Molekulargewicht

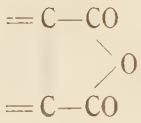
[1]) Ber. **1**, 106.
[2]) Ber. **9**, 522.
[3]) Chemie der organ. Farbstoffe. Einleitung.
[4]) Physik. Chem. **9**, 109.

an Tiefe zu. Die Farbenänderung von Grün über Gelb, Orange, Rot, Violett bis Blau bezeichnet er als Vertiefung der Farbe, den umgekehrten Weg als Farberhöhung.

Die Farbe der Fulgide glaubt Stobbe auf die Anwesenheit der chromophoren Gruppe

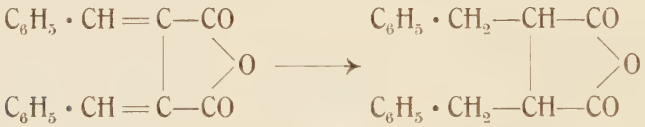


und auf die Gegenwart des Anhydridrings



zurückführen zu können.

Löst man die doppelten Äthylenbindungen durch Anlagerung von Wasserstoffatomen, so gelangt man zu farblosen Körpern:



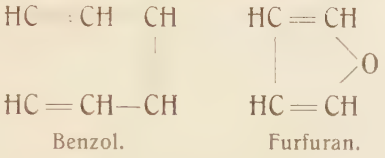
zitronengelb. weiß.

Die Äthylenbindungen kann man daher als chromophore Gruppen auffassen. Wie steht es aber mit dem Anhydridring? Letzterer ist zur Erzeugung der Farbe nicht unbedingt erforderlich, denn die den Fulgiden entsprechenden Dicarbonsäuren, die „Fulgensäuren", besonders die hochmolekularen, weisen bereits Farben auf, die allerdings weit heller sind, als diejenigen der Anhydride. Diese Farbenunterschiede sind äußerst auffallend, zumal in sehr vielen Fällen anhydrid- oder laktonartige Substanzen eine hellere Farbnüance haben, als die zugehörigen Dicarbonsäuren, Oxycarbonsäuren usw.

Stobbe erklärt daher in neuerer Zeit den Ursprung der Farbe der Fulgide durch ihren „chinoiden Bau". Wie er zu

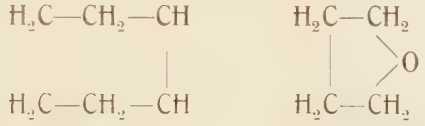
dieser Ansicht gekommen ist, mögen folgende Betrachtungen erläutern:

Veranschaulichen wir uns das Benzol und mit ihm im Vergleich das Furfuran durch folgende Strukturformeln:



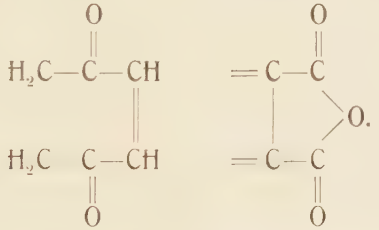
Benzol. Furfuran.

Lassen wir jetzt an jedem Körper sich vier Wasserstoffatome anlagern, so kommen wir zu folgendem Bild:



Tetrahydrobenzol. Tetrahydrofurfuran.

Ersetzen wir jetzt zweimal zwei Atome Wasserstoff durch Sauerstoff, so erhalten wir:



Diese letzte Formel zeigt uns aber diejenige der Fulgide, welche also demnach als p- und o-Chinoide des Tetrahydrofurfurans aufzufassen sind.

Art und Weise der Farbenfeststellung.

Um die Farbennuance der einzelnen Fulgide festzustellen, habe ich ihre Spektra am Krüs'schen Spektralapparat untersucht. Die Untersuchung wurde in äquimolekularen Chloroformlösungen $\left(\frac{n}{32}\right)$ ausgeführt. Alle Fulgide zeigen fortlaufende

Absorptionsbanden. Die beginnende und die totale Absorption wurden durch das im Spektrum sichtbare Fadenkreuz ermittelt, an der am Apparat befindlichen Skala und Mikrometerschraube abgelesen und dann in Wellenlängen umgerechnet. Hierzu wurde die Lage mehrerer Linien (Kα, Li, Na, Th, Sr, Kβ) im Spektrum genau bestimmt und eine Wellenlängenkurve im großen Maßstabe gezeichnet. Die Lage der Absorptionsbanden im Spektrum festzustellen war nach einiger Übung mit nicht allzugroßen Schwierigkeiten verknüpft, da die Fulgide durchweg ziemlich scharf abgegrenzte Banden zeigen. Nur sind naturgemäß die Werte für die hellfarbigen Fulgide, deren Banden im äußersten Violett liegen, nicht so genau, wie diejenigen der dunkleren Fulgide.

Von einigen besonders charakteristischen Banden habe ich photographische Aufnahmen gemacht, zu denen ich H. W. Vogel's[1]) kleinen Spektrograph benutzte. Die einzelnen Spektren stellten in sehr anschaulicher Weise den Einfluß der verschiedenen Radikale auf den Farbenton dar. Die Auswahl der photographischen Platten mußte so getroffen werden, daß sie besonders für rote Strahlen empfindlich waren. Hierzu eigneten sich vorzüglich die Pinachrom-Platten der Höchster Farbwerke, empfindlich bis zur Linie B, während die meisten anderen Platten nur bis C oder D empfindlich sind. Als Lichtquelle diente eine Auerlampe, die in einer Entfernung von 25 cm vom Spalt des Apparates aufgestellt war. Zur besseren Orientierung stelle ich den einzelnen Spektren die Heliumlinien und das Spektrum einer reinen Chloroformlösung voran. Die Belichtungszeiten liegen zwischen 6 und 30 Minuten. Sie sind bei den verschiedenen Versuchen genau angegeben.

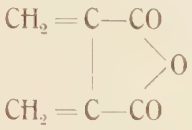
Auf Grund dieser Untersuchungen kann ich mit großer Genauigkeit die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution sämtlicher Fulgide nachweisen.

---

[1]) Handbuch der Photographie, Bd. II, S. 215.

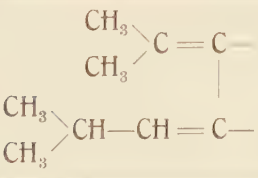
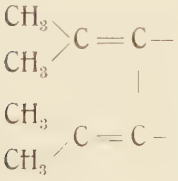
Einfluß der Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkylgruppen.

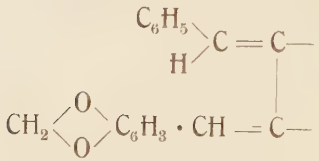
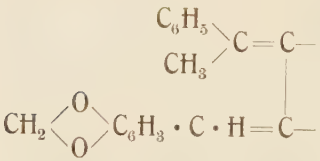
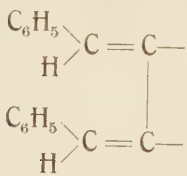
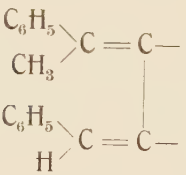
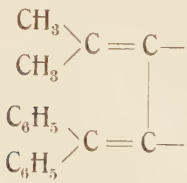
Ersetze ich in einem Fulgid,



das vier Wasserstoffatome enthält, diese nacheinander durch Alkylgruppen, so tritt keine Farbe auf. Das Tetramethylfulgid ist farblos, da es alle Lichtstrahlen ungehindert durch seine Lösung hindurchgehen läßt. Dieses Gesetz, daß ich in optischer Beziehung $H = CH_3$ setzen kann, behält auch seine Gültigkeit bei den farbigen Fulgiden; auch bei diesen bedingt ein Ersatz von Wasserstoff durch Methyl keine Änderung der Absorption. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschluß.

Die Zahlen bedeuten die Wellenlängen in Millionstelmillimeter $\mu\,\mu$; die erste Zahl den eben sichtbaren Beginn der Absorptionsbande, die zweite Zahl den Beginn der totalen Absorption.

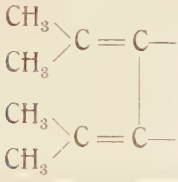
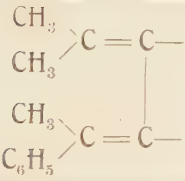
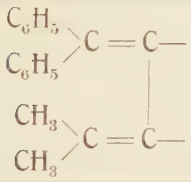
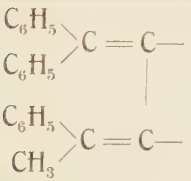
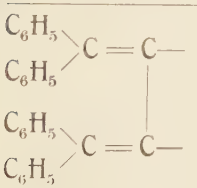
Formel	Farbe in n_{32} Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	weiß	0	0
	weiß	0	0

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	8%ige alkoholische Pikrinsäurelösung	502	489
	„	497	485
	$^1/_{500}$%ige alkohol. Pikrinsäurelösung	456	448
	„	459	449
	2%ige alkoholische Pikrinsäurelösung	487	463

Einfluß der Phenyl-Gruppe.

Wesentlich anders als die Methylgruppe verhält sich die Phenylgruppe. Hier bringt der Ersatz eines Methyls durch Phenyl bereits einen gelblichen Farbenton hervor. Die Tiefe

der Farbe nimmt zu mit der weiteren Einführung von Phenylgruppen. Man bekommt auf diese Weise tiefrote Fulgide, deren Lösungen zuweilen den größten Teil des Spektrums mit Ausnahme von Rot absorbieren.

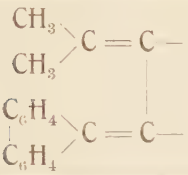
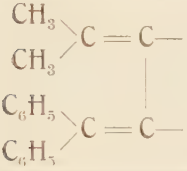
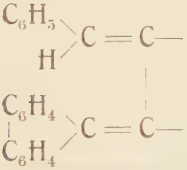
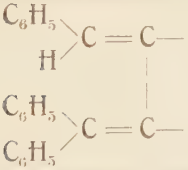
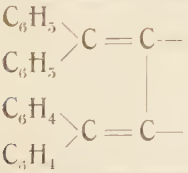
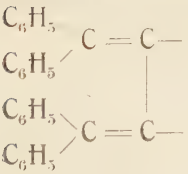
Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	weiß	0	0
	$^1/_{800}$ %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	418	412
	2 %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	487	463
	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	537	513
	4 %ige Phenyl-Azo-β-Naphtollösung	599	578

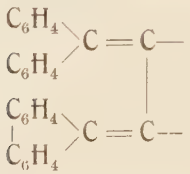
Einfluß der Diphenylengruppe.

Eine noch tiefere Nuance als die Phenylgruppe bedingt die Einführung der Diphenylengruppe. Das Fulgid, das außer diesem letzten Rest noch zwei Methyle enthält, ist bereits orangerot, während die analog zusammengesetzte Phenylverbindung von gelber Farbe ist. Ersetze ich in diesen beiden Fulgiden je ein Methyl durch Phenyl, so absorbiert wiederum das α-Diphenylen-δ-phenylfulgid[1]) einen bedeutend größeren Teil des Spektrums als das α-Diphenyl-δ-phenylfulgid. Die Intensität der Farbe nimmt naturgemäß noch zu, wenn ich auch das andere Methyl noch durch Phenyl ersetze. Tritt schließlich für die beiden Phenyle nochmals der Diphenylenrest ein, so hatte es den Anschein, als ob die Farbe von Rot nach Violett übergesprungen sei. Das feste α-δ-Bis-diphenylenfulgid hat ein kantharidenglänzendes, grünschwarzes Aussehen. Seine Chloroformlösung ist jedoch von tief weinroter Farbe, sie absorbiert fast das ganze Spektrum mit Ausnahme eines kleinen Teiles des äußersten Rot. Diese wenigen roten Strahlen sind allerdings so wenig chemisch wirksam, daß sie selbst bei lang andauernder Bestrahlung kaum einen Eindruck auf der photographischen Platte hervorbringen. Die Hoffnung, daß die Lösung dieses Fulgides vielleicht blaue Strahlen hindurchlassen würde, hat sich nicht bestätigt. Das ganze Spektrum mit Ausnahme des erwähnten kleinen roten Teils wurde absorbiert, und ferner machte sich auf der photographischen Platte von einer chemischen Wirkung im Violett nichts bemerkbar.

Der große Unterschied, den die beiden erwähnten Gruppen in der Farbnuance hervorbringen, kommt ja auch in den beiden Photogrammen sehr schön zum Ausdruck. (s. Anhang, Photogramme I und II.)

[1]) Formeln siehe Seite 19.

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	539	518
	2 %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	487	463
	4 %ige Phenyl-Azo-β-Naphtollösung	601	581
	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	537	513
	Purpurrot	605	592
	4 %ige Phenyl-Azo-β-Naphtollösung	599	578

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	Tief weinrot	725	713

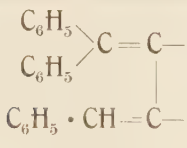
Einfluß der Kernsubstituenten auf die Farbe der Arylfulgide.

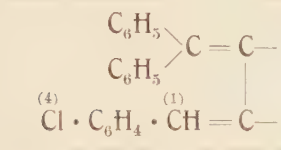
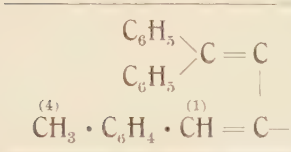
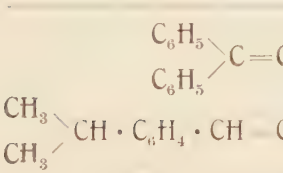
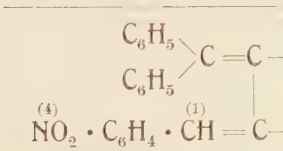
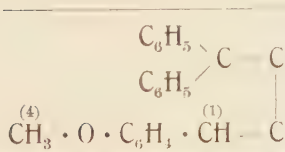
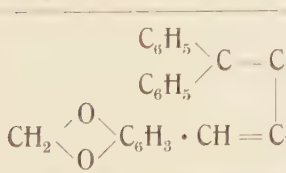
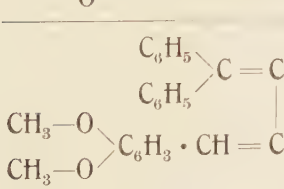
In den vorhergehenden Abschnitten sind nur diejenigen aromatischen Fulgide erwähnt, welche als Aryle die nicht substituierte Phenylgruppe enthalten.

Ich gehe nun über zu denjenigen Fulgiden, deren Phenylgruppen verschiedene Substituenten haben.

Die Tolyl-, Cumyl- und Chlorphenylfulgide haben durchweg eine tiefere Farbnuance als die entsprechenden Phenylverbindungen. Der Einfluß, den diese drei Gruppen ausüben, ist ungefähr der gleiche; die Lage der Absorptionsbanden ist bei sonst analog konstituierten Fulgiden die gleiche.

Der Farbenton erfährt eine weitere Vertiefung durch den Eintritt der Nitrogruppe. Führe ich schließlich den Anisyl-, Piperonyl- und den Rest des Vanillinmethyläthers in den Benzolkern ein, so erreicht die Intensität der Farbe ihren Höhepunkt.

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	537	513

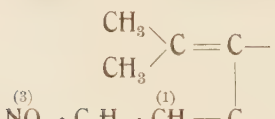
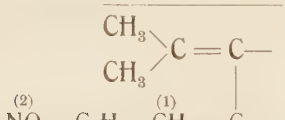
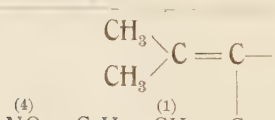
Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	533	515
	„	539	521
	„	538	522
	4,9 %ige Kaliumbichromatlösung	539	527
	„	551	537
	0,7 %ige wässerige Chromsäurelösung	564	546
	„	564	552

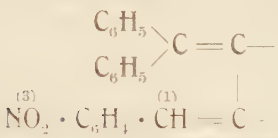
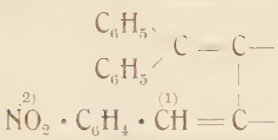
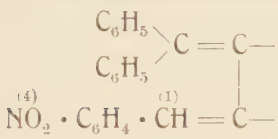
Einfluß der Stellung der Kernsubstituenten auf die Farbe isomerer Fulgide.

Soeben haben wir gesehen, daß die Farbennuance der einzelnen Fulgide mit der Einführung der verschiedensten Radikale wechselt. Aber nicht allein von dem Eintritt dieser Radikale, sondern auch von der Stellung, die sie im Benzolkern einnehmen, hängt der Farbenton ab. Es hat sich herausgestellt, daß stets die Substitution in p-Stellung das am tiefsten farbige Fulgid hervorbringt. Die Gruppen, die in o- und m-Stellung treten, veranlassen eine geringere Färbung. Von den beiden letzteren erzeugt wiederum diejenige in der o-Stellung die tiefere Nuance, sodaß also die m-Verbindung den höchsten Farbenton aufweist.

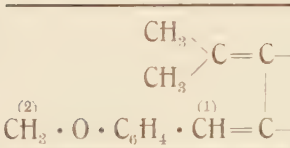
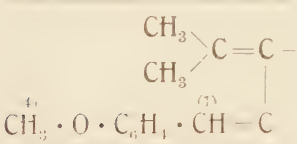
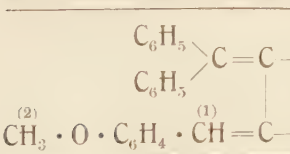
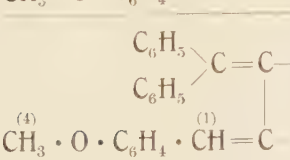
Diese hier aufgestellten Gesetze sind gefunden worden für die Fulgide, die die Nitro- und Methoxylgruppe enthalten. Es sei noch erwähnt, daß der Unterschied der Farbe zwischen o-substituierten und m-substituierten Alkylfulgiden kein allzugroßer ist und bisweilen ganz wegfällt.

a) Die Nitrogruppe.

Formel	Farbe in $^{n}_{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	$^{1}/_{2048}$ %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	419	410
	„	430	418
	2 %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	486	461

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	0,35 %ige Kaliumbichromatlösung	523	509
	„	524	508
	0,70 %ige Chromsäurelösung	539	527

b) Die Methoxylgruppe.

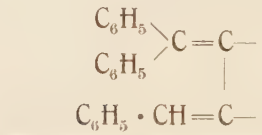
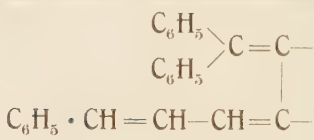
	$^1/_{512}$ %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	443	428
	„	446	436
	0,7 %ige Kaliumbichromatlösung	534	527
	1,4 %ige Kaliumbichromatlösung	551	537

Einfluß verschiedener anderer Radikale auf den Farbenton.

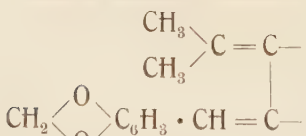
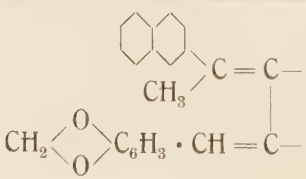
Es war interessant zu erfahren, welchen Einfluß auf die Farbennuance der Ersatz von Phenylgruppen durch verschiedene andere Radikale ausüben würde. Zur Untersuchung gelangten diejenigen Fulgide, die an Stelle von Phenyl die Radikale Naphtyl, Styryl und Furyl enthalten.

In allen diesen Fällen zeigt sich, daß der Farbenton vertieft wird, jedoch niemals so beträchtlich, wie durch die Diphenylengruppe. Diese letztere bringt bei weitem die tiefste Nuance hervor.

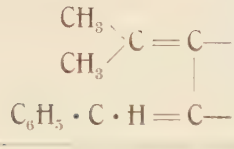
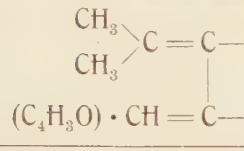
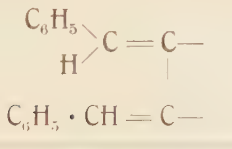
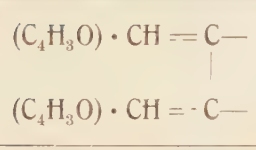
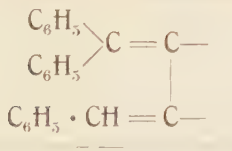
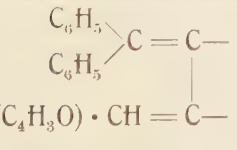
a) Ersatz von Phenyl durch Styryl.

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	537	513
	32 %ige wässerige Chromsäurelösung	576	553

b) Ersatz von Phenyl durch Naphtyl.

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	$^1/_{256}$ %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	497	482
	1,2 %ige Kaliumbichromatlösung	520	500

c) Ersatz von Phenyl durch Furyl.

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	$^1/_{1024}$ % ige alkoholische Pikrinsäurelösung	418	412
	$^1/_{512}$ % ige alkoholische Pikrinsäurelösung	444	431
	„	456	448
	1,2 % ige Kaliumbichromatlösung	516	508
	2,4 % ige Kaliumbichromatlösung	537	513
	32 % ige wässerige Chromsäurelösung	563	547

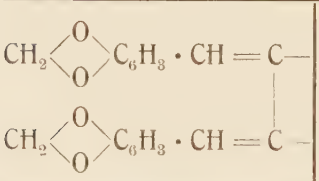
Ich habe die Spektra aller dieser Verbindungen photographiert und bei b noch zwei andere Fulgide mit Piperonylresten hinzugefügt. (s. Anhang, Photogramme III und IV.)

Die Farben einiger isomerer Fulgide.

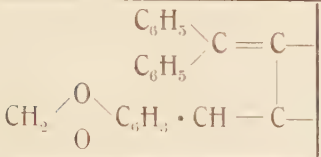
Zum Schluß habe ich noch die Lage der Absorptionsbanden einiger stereoisomerer Fulgide, welche durch Umlagerung aus den synthetischen entstehen, festgestellt. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, daß das zunächst gebildete Umlagerungsprodukt, das Allofulgid, einen etwas tieferen Ton hat, als das primär entstehende. Ist der Unterschied auch nicht bedeutend, so macht er sich doch bei allen Anhydridgruppen bemerkbar. Ein weit größerer Unterschied besteht zwischen der Farbe der letzten stabilen Umlagerungsprodukte, der Isofulgide, und den beiden vorhergenannten. Diese sind meistens gelbe Körper, deren Absorptionsbanden zum größten Teil im blauen Teil des Spektrums liegen; zuweilen reichen sie aber auch in das Violett hinüber und sind oft wegen ihrer geringen Absorption sehr schwer festzustellen.

Einige Beispiele mögen diese Verhältnisse erläutern:

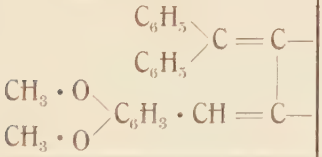
a) Dipiperonylfulgide.

Formel	Farbe in $\frac{n}{32}$ Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	0,35 %ige Kaliumbichromatlösung	515	505
Allo-	„	525	515
Iso-	$\frac{1}{512}$ %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	462	445

b) α-Piperonyl-δ,δ-diphenylfulgide.

Formel	Farbe in n_{32} Chloroformlösung	Beginn der Absorption	Beginn der totalen Absorption
	0,70 %ige Kaliumbichromatlösung	564	546
Allo-	„	567	550
Iso-	$^1/_{512}$ %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	452	432

c) α-Dimethoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgide.

	0,70 %ige Kaliumbichromatlösung	563	552
Allo-	„	567	553
Iso-	$^1/_{512}$ %ige alkoholische Pikrinsäurelösung	443	434

Zusammenstellung der Resultate.

1. Der Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome eines Fulgides durch Methylgruppen bringt keine Vertiefung der Farbennuance hervor.

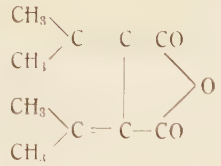
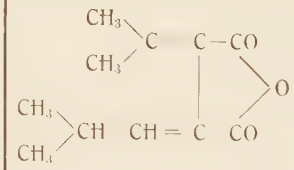
2. Die Einführung der Phenyl-, Diphenylen- und anderer Aryle an Stelle von Wasserstoff oder Methyl bedingt stets eine Farbenvertiefung.

3. Bei stellungsisomeren arylsubstituierten Fulgiden hat die p- Verbindung die tiefste Farbennuance, die o- und m-Verbindung eine weit höhere.

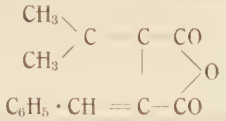
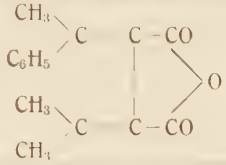
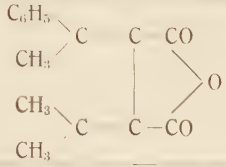
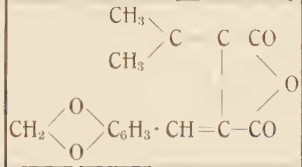
4. Der Farbenton ist abhängig von der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül.

In der folgenden Tabelle habe ich sämtliche von mir untersuchten Fulgide zusammengestellt. In den beiden ersten Spalten steht der Name und die Formel, in der dritten Spalte die Farbe der festen Verbindung, in der 4 –7. Spalte die Konzentration der untersuchten Chloroformlösung, die Farbe derselben und ihre Absorptionsspektren. — Im Anschluß hieran enthält die 8. Spalte Beobachtungen über Fluoreszenz, die 9. über Phototropieerscheinungen und schließlich die 10. die Liste der Autoren.

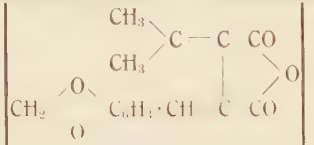
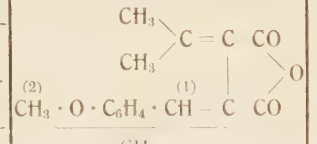
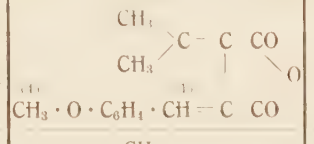
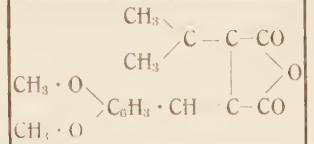
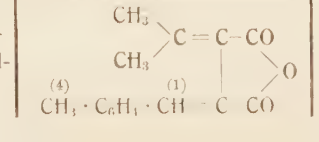
Rein aliphatische Fulgide.

Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
Tetramethyl-fulgid		weiß	0,0281	farblos	0	0	bläulich	0	Lenzner, Priv.-Mittlg.
α-Isopropyl-δ,δ-dimethyl-fulgid		weiß	0,0303	farblos	0	0	bläulich	0	Leuner, Diss., Leipzig 1904.

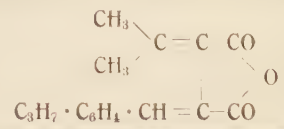
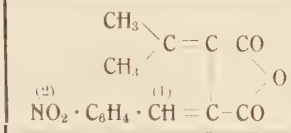
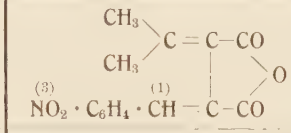
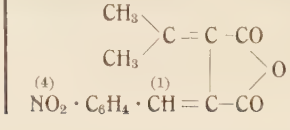
Mono-aryl-Fulgide.

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Abspaltung in $\mu\mu$ Anfang	Abspaltung in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
1	α-Phenyl-δ,δ-dimethyl-fulgid		weiß mit Stich ins gelbe	0,0356	$^1/_{1024}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	418 [39,20]	412 [40,15]	schwach blau	0	Lenzner, Priv.-Mittlg.
2	Primäres α-α-Dimethyl-δ-phenyl-δ-methyl-fulgid		zitronengelb	0,0378	„	418 [39,20]	412 [40,15]	„	0	Gademann, Priv.-Mittlg.
3	Allo-α-α-Dimethyl-δ-methyl-δ-phenyl-fulgid		hellgelb	0,0378	„	418 [39,20]	412 [40,15]	„	0	„
4	α-Piperonyl-δ,δ-dimethyl-fulgid		gelblich	0,0425	$^1/_{512}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	452 [31,38]	441 [33,64]	0	0	Lenzner, Priv.-Mittlg.
5	Allo-	„	weiß	0,0425	farblos	0	0	schön grün	0	„

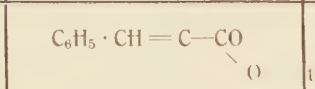
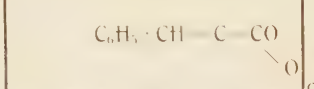
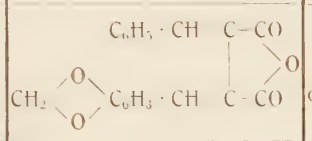
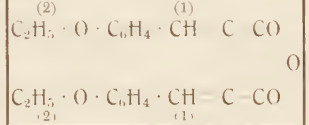
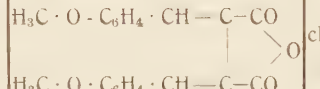
Mono-aryl-Fulgide (Fortsetzung).

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
6	Iso-		gelb	0,0425	$\frac{1}{256}$ % ige alkohol. Pikrinsäurelösung	466 [28,17]	459 [29,90]	schön blau	0	Lenzner, Priv.-Mittlg.
7	α-(orthomethoxyphenyl)-δ,δ-dimethylfulgid		„	0,0403	$\frac{1}{512}$ % ige alkohol. Pikrinsäurelösung	443 [33,07]	428 [36,24]	schwach blau	0	„
8	α-(paramethoxyphenyl)-δ,δ-dimethylfulgid		„	0,0403	„	446 [32,43]	436 [34,48]	blau	0	„
9	α-(m-p-dimethoxyphenyl)-δ,δ-dimethylfulgid		„	0,0490	„	456 [30,36]	448 [32,07]	schön grün	0	„
10	α-(p-Tolyl)-δ,δ-dimethylfulgid		„	0,0378	$\frac{1}{1024}$ % ige alkohol. Pikrinsäurelösung	432 [35,30]	420 [38,08]	schwach grün	0	Wahl, Priv.-Mittlg.

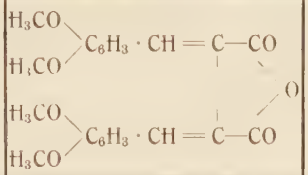
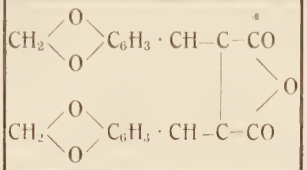
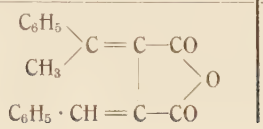
Mono-aryl-Fulgide (Fortsetzung).

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
11	α-Cumyl-δ,δ-dimethyl-fulgid		zitronengelb	0,0422	$^1/_{1024}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	428 [36,15]	419 [38,16]	0	0	Leuner, Diss., Leipzig 1904.
12	Iso-	„	grüngelb	0,0422	$^1/_{512}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	446 [32,38]	430 [35,63]	blau	0	„
13	α-(o-Nitrophenyl)-δ,δ-dimethyl-fulgid		hellgelb	0,0426	$^1/_{1024}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	430 [35,63]	418 [38,46]	schwach blau	0	„
14	α-(m-Nitrophenyl)-δ,δ-dimethyl-fulgid		„	0,0426	„	419 [38,13]	410 [40,53]	schön blau	0	„
15	α-(p-Nitrophenyl)-δ,δ-dimethyl-fulgid		bräunlichgelb	0,0426	2 %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	486 [25,49]	461 [29,24]	schön grün	0	„

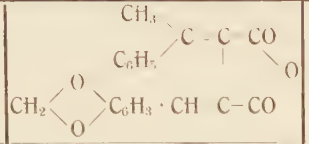
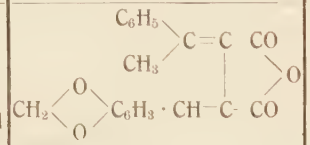
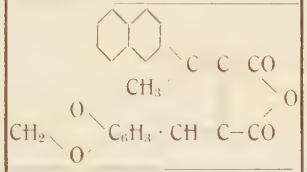
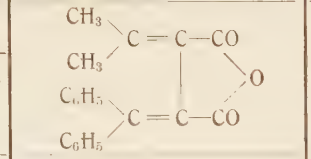
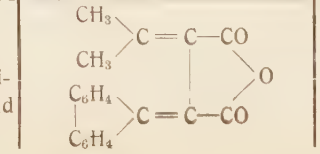
Di-aryl-Fulgide.

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in n/32 $CHCl_3$-Lösung	Absorption in µµ Anfang	Absorption in µµ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
1	α-Phenyl-δ-phenyl-fulgid		zitronengelb	0,0431	1/512 %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	456 [30,32]	448 [32,01]	sehr schwach grün	schwach phototrop	Naoum, Diss. Leipzig 1899
2	α-(p-Methoxyphenyl)-δ-phenyl-fulgid		hellorange	0,0478	4 %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	494 [24,52]	479 [26,45]	grün	stark phototrop	Kautzsch, Diss. Leipzig 1904 und diese Abhandlung
3	α-Piperonyl-δ-phenyl-fulgid		hellorange	0,0500	8 %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	502 [23,50]	489 [25,18]	0	0	„
4	α-δ-Di-o-Äthoxyphenyl-fulgid		gelb	0,0560	1/1024 %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	435 [34,62]	423 [37,18]	schön ultramarinblau	0	Nettel, Diss. Leipzig 1903
5	Di-p-Methoxy-phenyl-fulgid		chromgelb	0,0530	1,40 %ige Kaliumbichromatlösung	501 [23,56]	487 [25,42]	grün	0	„

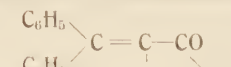
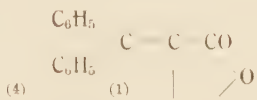
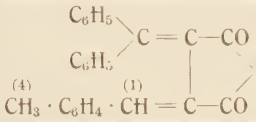
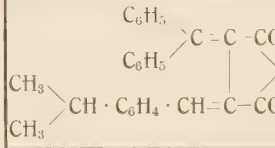
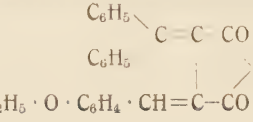
Di-aryl-Fulgide (Fortsetzung).

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
6	Bis-α-δ-(m-p-dimethoxyphenyl)-fulgid		zinnoberrot	0,0619	0,35 %ige Chromsäurelösung	520 [21,31]	511 [22,25]	stark grün	0	Leuner, Diss. Leipzig 1904.
7	Dipiperonylidenfulgid		orangegelb	0,0569	„	515 [21,79]	504 [23,09]	0	0	Eckert, Diss. Leipzig 1904
8	Allo-	„	scharlachrot	0,0569	„	525 [20,72]	515 [21,79]	dunkelgrün	0	„
9	Iso-	„	zitronengelb	0,0569	$\frac{1}{512}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	462 [29,10]	445 [32,61]	blaugrün	0	„
10	α-δ-diphenyl-δ-methylfulgid		„	0,0453	„	459 [29,76]	449 [32,03]	0	0	Rose, Diss. Leipzig 1903

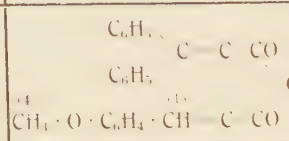
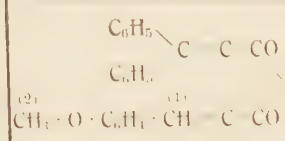
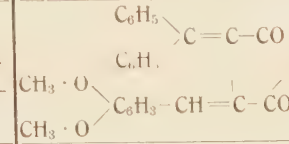
Di-aryl-Fulgide (Fortsetzung).

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farben in 32 $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
11	Primäres α-Piperonyliden-δ-Phenyl-δ-methyl-fulgid		rotgelb	0,0522	$\frac{1}{250}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	497 [24,10]	482 [25,95]	0	0	Gademann, Priv.-Mittlg.
12	Iso-α-Piperonyliden-δ-Methyl-δ-phenyl-fulgid		„	„	„	„	„	0	0	„
13	α-Piperonyl-δ-methyl-δ-(β-Naphtyl)-fulgid		scharlachrot	0,060	0,35 %ige Chromsäurelösung	520 [21,18]	500 [23,75]	0	0	Lenzner, Priv.-Mittlg.
14	α-α-Diphenyl-δ-δdimethyl-fulgid		zitronengelb	0,0475	2 %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	487 [25,42]	463 [28,76]	0	0	„
15	α-(Diphenylen)-δδ-dimethyl-fulgid		orangegelb	0,0470	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	539 [19,42]	518 [21,46]	0	0	Wahl, Priv.-Mittlg.

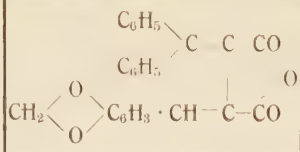
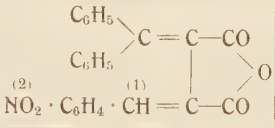
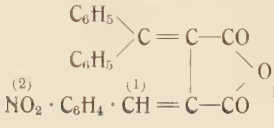
Tri-aryl-Fulgide.

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $_{32}^{n}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
1	α-Phenyl-δδ-phenyl-fulgid		orangerot	0,0550	2,4 %ige Kaliumbichromatlösung	537 [19,60]	513 [21,98]	0	stark phototrop	P. Kohlmann, Diss. Leipzig 1898. Naoúm, Diss. Leipzig 1899.
2	α-(p-Chlorphenyl)-δδ-diphenylfulgid		rot	0,0600	„	533 [19,97]	515 [21,78]	0	0	C. Kohlmann, Diss. Leipzig 1904.
3	α-(p-Tolyl)-δδ-diphenylfulgid		rotorange	0,0570	„	539 [19,42]	521 [21,15]	sehr schwach grün	stark phototrop	„
4	α-Cumyl-δδ-diphenylfulgid		rot	0,0615	„	538 [19,48]	522 [21,12]	0	„	„
5	α-(o-Äthoxyphenyl)-δδ-diphenylfulgid		leuchtend rubinrot	0,0620	„	545 [18,86]	526 [20,64]	schwach grün	0	Nettel, Diss. Leipzig 1903.

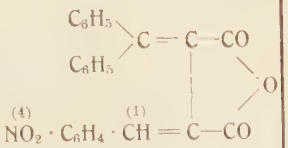
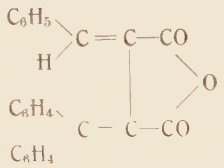
Tri-aryl-Fulgide (Fortsetzung).

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Photochromie	Autor, Literatur
6	α-(p-Methoxyphenyl)-$\beta\delta$-diphenyl-fulgid		bichromat	0,0590	4,9%ige Kaliumbichromatlösung	551 [18,36]	537 [19,60]	0	0	Nettel, Diss. Leipzig 1903
7	α-(o-Methoxyphenyl)-$\beta\delta$-diphenyl-fulgid		rot	0,0610	2,4%ige Kaliumbichromatlösung	534 [19,85]	527 [20,56]	sehr schwach grün	0	Benary, Priv.-Mitlg.
8	α-(Dimethoxyphenyl)-$\beta\delta$-diphenyl-fulgid		rubinrot	0,0640	32%ige wässrige Chromsäurelösung	563 [17,38]	552 [18,31]	0	0	C. Kohlmann, Diss. Leipzig 1904
9	Allo-	"	gelb (gepulvert)	0,0640	"	567 [17,12]	553 [18,18]	sehr schwach grün	0	"
10	Iso-	"	weißlichgelb	0,0640	$\frac{1}{512}$%ige alkohol. Pikrinsäurelösung	443 [33,09]	434 [34,98]	stark blaugrün	0	"

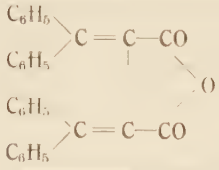
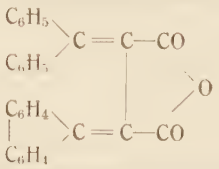
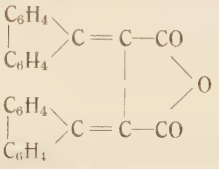
Tri-aryl-Fulgide (Fortsetzung).

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $^{n}_{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
11	α-Piperonyl-ββ-diphenyl-fulgid		rot	0,0620	4,9 %ige Kaliumbichromatlösung	564 [17,32]	546 [18,81]	0	stark phototrop	C. Kohlmann, Diss. Leipzig 1904 und diese Abhandlung
12	Allo-	„	„	0,0620	„	567 [17,08]	550 [18,43]	schwach grün	„	„
13	Iso-	„	gelb	0,0620	$^{1}/_{512}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	452 [31,40]	432 [35,54]	stark grünblau	0	„
14	α-(o-Nitrophenyl-)ββ-diphenyl-fulgid		dunkelrubinrot	0,0620	0,35 %ige Kaliumbichromatlösung	524 [20,90]	508 [22,64]	schwach grün	0	Küllenberg, Diss. Leipzig 1901
15	α-(m-Nitrophenyl)-ββ-diphenyl-fulgid		dunkelrot	0,0620	„	523 [20,98]	509 [22,50]	„	0	„

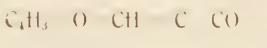
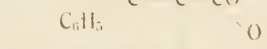
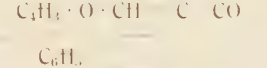
Tri-aryl-Fulgide (Fortsetzung).

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{30}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
16	α-(p-Nitrophenyl)-δδ-diphenylfulgid		bichromat	0,0620	0,70%ige Kaliumbichromatlösung	539 [19,39]	527 [20,54]	0	0	Küllenberg, Diss. Leipzig 1901
17	α-Diphenylen-δ-phenylfulgid		zinnoberrot	0,0547	4%ige Phenyl-Azo-β-Naphtollösung	601 [14,45]	581 [16,02]	0	0	Diese Abhandlung

Tetra-aryl-Fulgide.

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
1	Tetraphenyl-fulgid		dunkelrot	0,0670	4%ige Phenyl-Azo-β-Naphtollösung	599 [14,62]	578 [16,21]	0	0	Lenzner, Priv.-Mittlg.
2	α-Diphenylen-ββ-diphenyl-fulgid		purpurrot	0,0666	purpurrot	605 [14,24]	592 [15,25]	0	0	Hennicke, Priv.-Mittlg.
3	Bis-(Diphenylen)-fulgid		grünschwarz	0,0660	tief weinrot	745 [7,08]	713 [8,30]	0	0	Kautzsch, Diss. Leipzig 1904
4	Iso-	„	gelb	0,0660	0,70%ige Kaliumbichromatlösung	513 [22,06]	496 [24,31]	schwach grün	0	„

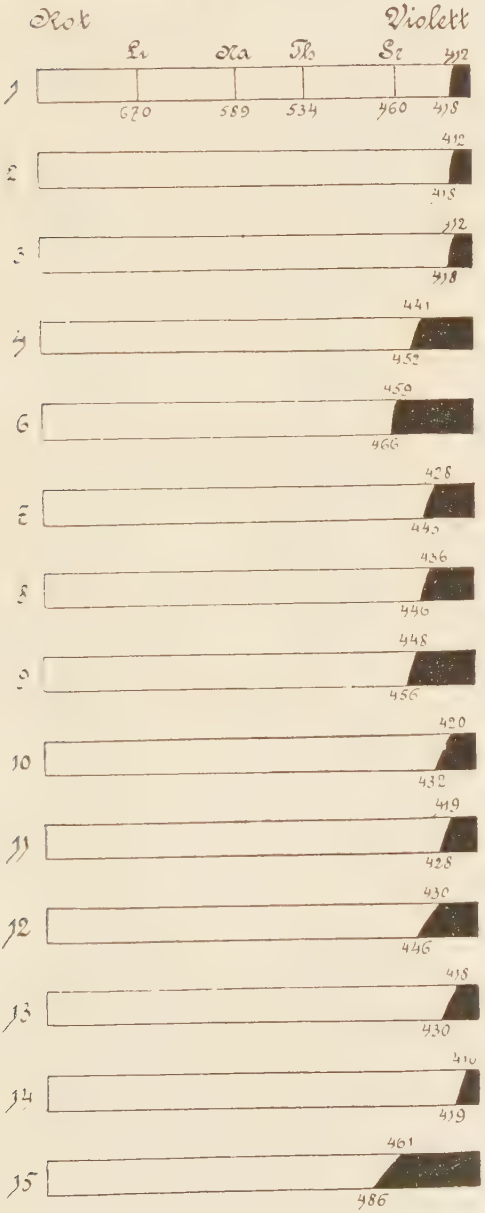
Verschiedene andere Fulgide.

	Name	Formel	Farbe in fester Form	g in 5 ccm $CHCl_3$	Farbe in $\frac{n}{32}$ $CHCl_3$-Lösung	Absorption in $\mu\mu$ Anfang	Absorption in $\mu\mu$ Ende	Fluoreszenz	Phototropie	Autor, Literatur
1	α-Furyl-$\partial\partial$-dimethyl-fulgid		gelb	0,0340	$\frac{1}{512}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	444 [32,78]	431 [35,60]	grün	0	Eckert, Diss., Leipzig 1904.
2	α-Furyl-$\partial\partial$-diphenyl-fulgid		dunkelziegelrot	0,0540	32 %ige Chromsäurelösung	563 [17,37]	547 [18,75]	0	schwach phototrop	„
3	α-∂-Dituryl-fulgid		bichromatrot	0,040	1,2 %ige Kaliumbichromatlösung	549 [21,69]	508 [22,66]	grün	Stark phototrop	„
4	α-Desylen-∂-Methyl-∂-phenyl-fulgid		gelb	0,0610	$\frac{1}{512}$ %ige alkohol. Pikrinsäurelösung	462 [29,16]	451 [31,60]	schwach grün	0	Rose, Diss., Leipzig.
5	α-Cinnamyliden-$\partial\partial$-diphenyl-fulgid		dunkelrot	0,059	32 %ige wässerige Chromsäurelösung	576 [16,51]	553 [18,15]	0	0	Benary, Privat-Mittlg.

Graphische Darstellung der Absorptionsbanden der Fulgidlösungen.

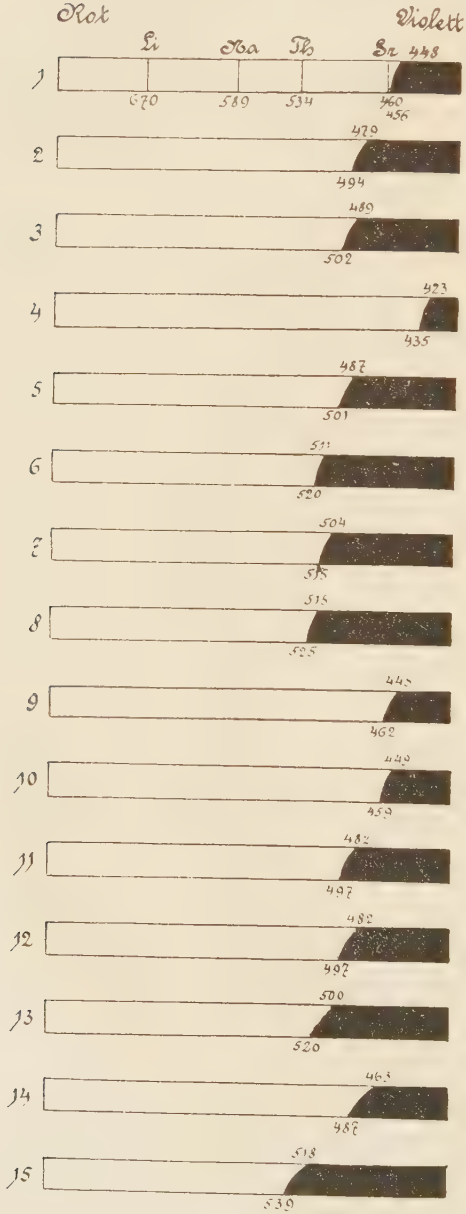
Die schwarzen Felder bedeuten die Absorptionsbanden. Sie fallen mehr oder weniger steil ab. Der obere Punkt des Abfalls bedeutet die Linie der totalen und der untere Punkt die Linie der eben beginnenden Absorption. Ist der Abfall der Felder steil, so liegen diese beiden Linien in der Nähe, d. h. die Absorption ist ziemlich scharf begrenzt. Ist der Abfall der Felder schräg, so bedeutet das eine allmählich anwachsende Absorption.

Mono-aryl-Fulgide.

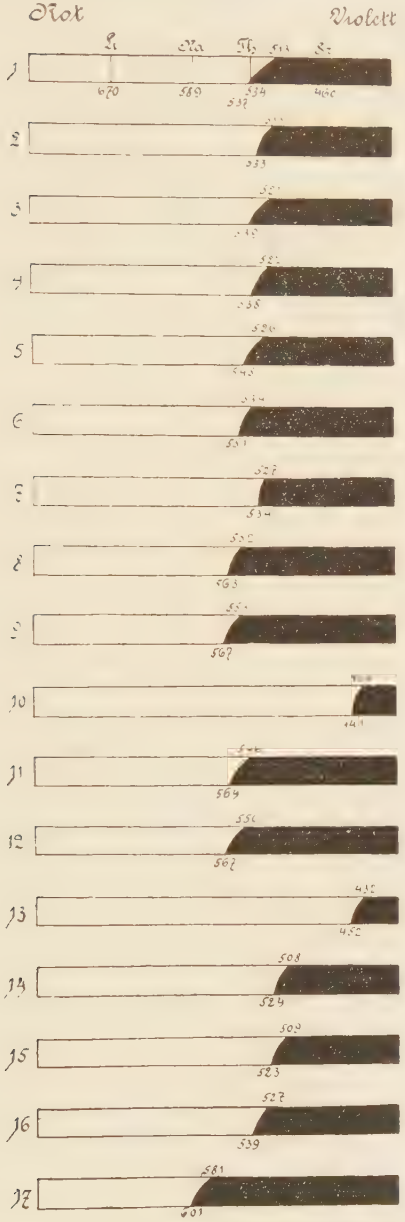


Die Zahlen entsprechen der laufenden Nummer der betreffenden Tabelle.

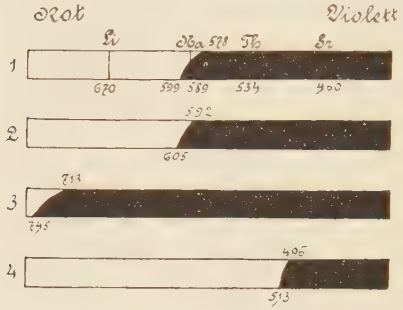
Di-aryl-Fulgide.



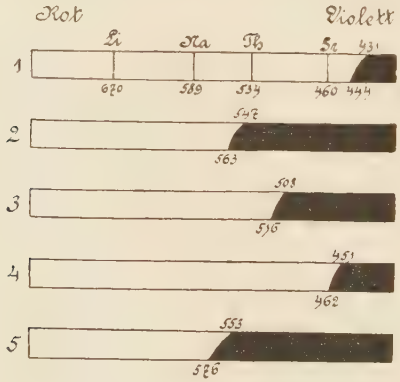
Tri-aryl-Fulgide.



Tetra-aryl-Fulgide.



Verschiedene andere Fulgide.



Fluoreszenz.

Wie ich bereits erwähnte, wurden die Fulgide auch auf das Fluoreszenzvermögen ihrer Lösungen untersucht. Ebenso wie Liebermann[1]) Beziehungen fand zwischen der Farbe und der Konstitution chemischer Verbindungen, so glaubte dieser Forscher auch, daß ein Zusammenhang bestehe zwischen der Fluoreszenz und dem Bau des Moleküles einer organischen Verbindung. Er wies darauf hin, daß im allgemeinen die Farbe und die Fluoreszenz sich ausschließen; so fluoresziert das farblose Anthracen, während das farbige Anthrachinon kein Fluoreszenzvermögen besitzt. W. Spring[2]) legte dar, daß die cyklischen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sämtlich Fluoreszenz besitzen; bei terpenartigen ebenso wie bei den Körpern der Fettreihe konnte er diese Eigenschaft nicht nachweisen.

Vor einigen Jahren hat sich R. Meyer[3]) eingehender mit dieser Frage beschäftigt. Er fand, daß die Fluoreszenz der organischen Verbindungen gleich der Farbe, durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Molekül veranlaßt wird. Er nennt solche Gruppen Fluorophore. Aber wie die Chromophore unter Umständen nicht allein die Farbe hervorrufen, so bedingt ebenfalls das Vorhandensein der fluorophoren Gruppe allein noch nicht die Fluoreszenz; es ist vielmehr erforderlich, daß die Fluorophore zwischen dichtere Atomkomplexe z. B. zwischen Benzolkernen gelagert sind. Ferner zeigte Meyer, daß die Fluoreszenz eines Körpers durch Substitution verändert wird. Meistens erfährt sie durch den Eintritt schwerer Atome oder Atomkomplexe in die Benzolkerne des Moleküls eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung; zuweilen wird sie dadurch vollkommen vernichtet. Der Grad dieser Minderung hängt von der Natur und Stellung der Substituenten ab.

---

[1]) C. Liebermann, Ber. **13**, 913.
[2]) W. Spring, Acad. roy. de Belg. 1897.
[3]) Physik. Chemie **XXIV**, 508.

Art und Weise der Untersuchung.

Zur Beobachtung der Fluoreszenzerscheinung habe ich zwei Methoden verwandt. Bei der ersten ließ ich ein Strahlenbündel einer gewöhnlichen Projektionslampe durch die äquimolekularen Chloroformlösungen $\binom{n}{32}$ der Fulgide, wie ich sie zur Feststellung der Farbennuance benutzt hatte, fallen und beobachtete die Färbung des Lichtkegels.

Die zweite Methode gestattete die Fluoreszenz in einer viel größeren Verdünnung und mit viel größerer Genauigkeit zu konstatieren. Ich verwandte zu dieser Untersuchung den von Tswett[1]) konstruierten Fluoreszenzkasten. Es gelang mir auf diese Weise die Fluoreszenz selbst in einer Verdünnung von 1 : 10000 nachzuweisen. Die Resultate beider Untersuchungsmethoden decken sich im allgemeinen.

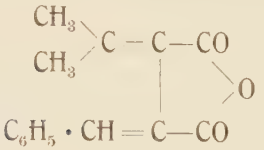
I. Rein aliphatische Fulgide.

Die Fulgide dieser Gruppe zeigen eine blaue Fluoreszenz.

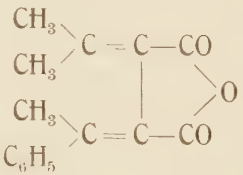
Tetramethyl- Bläulich
α-Isopropyl-$\delta\delta$-dimethyl- „

II. Monoarylfulgide.

Der Ersatz einer Alkylgruppe durch eine Phenylgruppe vermindert das Fluoreszenzvermögen. Von den drei folgenden Fulgiden, dem α-Phenyl-$\delta\delta$-dimethylfulgid und den beiden stereoisomeren α-Phenyl-α,δ,δ-trimethylfulgiden



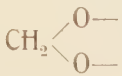
und



fluoresziert nur das erste. Die Fluoreszenz wird aber wieder sichtbar, wenn in den genannten Fulgiden ein oder mehrere

[1]) Physik. Chemie **36**, 450—452.

Wasserstoffatome der Phenylgruppe durch andere Radikale ersetzt werden; so bedingt die Einführung der Nitro- und der Methoxylgruppe ($CH_3—O$) deutliche Fluoreszenz. Die Stärke der Fluoreszenz ist abhängig von der Stellung, die diese Gruppen im Benzolkerne einnehmen. Gleich der Farbe bedingt auch hier die p-Stellung die tiefer nuancierte Fluoreszenz. Einführung von Alkylen oder von der Methylendioxylgruppe



in den Phenylrest ist ohne Einfluß auf das Fluoreszenzvermögen.

α-(o-Nitrophenyl)-$\delta\delta$-dimethyl:	schwach blau,
α-(m-Nitrophenyl)-$\delta\delta$-dimethyl:	tief blau,
α-(p-Nitrophenyl)-$\delta\delta$-dimethyl:	tief grün,
α-(orthomethoxyphenyl)-$\delta\delta$-dimethyl:	schwach blau,
α-(paramethoxyphenyl)-$\delta\delta$-dimethyl:	blau.

Die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen im Benzolkern verstärkt die Fluoreszenz gegenüber der monosubstituierten Verbindung:

α-(m-p-dimethoxyphenyl)-$\delta\delta$-dimethyl: tief grün.

III. Diarylfulgide.

Eine weitere Schwächung, zum Teil vollkommene Vernichtung erfährt das Fluoreszenzvermögen der Fulgide, wenn zwei Phenylgruppen bezw. die Diphenylengruppe vorhanden sind.

α-phenyl-δ-phenyl-	sehr schwach grün
α-α-diphenyl-$\delta\delta$-dimethyl-	„ „ „
α-diphenylen-$\delta\delta$-dimethyl-	—

Wie bei den Monoarylfulgiden, so wird auch hier die Fluoreszenz durch Substituenten in den Phenylgruppen wieder hervorgerufen. Als Träger der Fluoreszenz erweist sich wiederum die Methoxyl-, vor allen Dingen aber die Äthoxylgruppe.

Das α-δ-Di-o-Äthoxyphenylfulgid zeigt von sämtlichen auf das Fluoreszenzvermögen untersuchten Fulgiden die stärkste Fluoreszenz.

α-(p-Methoxyphenyl)-δ-phenyl-	grün,
Di-(p-Methoxyphenyl-)	stark grün,
Bis-α-δ-(m-p-dimethoxyphenyl-)	„ „
α-δ-Di-(o-Äthoxyphenyl-)	ultramarinblau.

IV. Tri- und Tetraarylfulgide.

Bei den Fulgiden dieser Kategorien ist die Fluoreszenz durch die weitere Einführung von Phenyl- und Diphenylengruppen vollständig vernichtet. Sie alle zeigen kein oder nur ein sehr schwaches Fluoreszenzvermögen.

V. Verschiedene andere Fulgide.

Hier ist ebenfalls keine Fluoreszenz zu konstatieren.

Alle diese Untersuchungen bezogen sich nur auf die primären Fulgide, welche direkt aus den synthetischen Fulgensäuren entstehen. Zieht man auch die Allo- und die Isofulgide mit in den Bereich der Untersuchung, so gelangt man zu höchst merkwürdigen Resultaten. Schon bei dem Vergleich der Farbentöne habe ich auf den großen Unterschied hingewiesen, der zwischen den primären Fulgiden und ihren Isomeren besteht. Eine ähnliche Verschiedenheit macht sich auch bei dem Fluoreszenzvermögen bemerkbar. Ich konnte feststellen, daß das lichtbeständigste Iso-Fulgid einer jeden Gruppe immer die stärkste Fluoreszenz zeigt. Diese stabilen Körper fluoreszieren in bläulicher Farbe, die zuweilen sehr stark ist. Die Allo-Fulgide, also die Zwischenprodukte der Photoreaktion, zeigen eine etwas dunkler nuancierte Fluoreszenzfarbe. Sie fluoreszieren blau bis grün. Das Fluoreszenzvermögen der Allo- und Isofulgide ist bedeutend stärker als dasjenige der primär entstehenden. Ich gebe hierfür einige Beispiele an:

I. α-Piperonyl-$\delta\delta$-dimethylfulgide:

Primäres	keine Fluoreszenz,
Allo-	grün blau,
Iso-	blau.

II. α-Cumyl-$\delta\delta$-dimethylfulgide:

Primäres	keine Fluoreszenz,
Iso-	schwach blau.

III. α-δ-Dipiperonylfulgide:

Primäres	—
Allo-	stark dunkelgrün,
Iso-	stark blau grün.

IV. α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenylfulgide:

Primäres	—
Allo-	schwach grün,
Iso-	schön hellblau.

V. α-Dimethoxyphenyl-$\delta\delta$-diphenylfulgide:

Primäres	schwach grün,
Allo-	grün,
Iso-	schön blau grün.

VI. Bis-α-δ-diphenylenfulgide:

Primäres	—
Iso-	schwach grün.

Ziehen wir einen Schluß aus den gewonnenen Resultaten, so sehen wir, daß diejenigen Fulgide, die den größten Teil des Spektrums absorbieren, die also die tiefste Farbe haben, wenig oder gar keine Fluoreszenz zeigen, daß dagegen die Fluoreszenz stärker wird, wenn die Absorptionsbanden abnehmen.

Einige Gruppen, z. B. die Nitro- und Methoxyl-, besonders aber die Äthoxylgruppen, veranlassen auch bei den farbigen Fulgiden das Fluoreszenzvermögen. Bei einem Vergleich der primären Fulgide und ihrer Isomeren sehen wir, welch' großen Einfluß die räumliche Anordnung der Atome auf die Farbe und das Fluoreszenzvermögen einer Verbindung ausübt.

Phototropie.

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft **37,** 2237 erwähnt Stobbe, daß einige Fulgide in fester Form durch kurze Bestrahlung ihre Farbe ändern, um im diffusen Licht allmählich wieder zur ursprünglichen Farbe zurückzukehren. Die Eigenschaft der Farbänderung heißt Phototropie und ist bereits auch an anderen Körpern beobachtet worden, z. B. von W. Markwald[1]) an dem Chlorid des Chinochinolins und an dem β-Tetrachlor-α-ketonaphtalin, von Biltz[2]) an verschiedenen Osazonen der Benzilreihe und von Pabst[3]) am Dibenzylaminbenzil.

Art und Weise der Untersuchung.

Die fein gepulverte Substanz bringt man zwischen zwei Glasscheiben, die zur Hälfte mit Staniolpapier gut umwickelt sind. Ich exponierte sie dann in den aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlichen Zeiten den Sonnenstrahlen. Durch Vergleich des belichteten mit dem bedeckten unbelichteten Teil des Fulgides konnte ich dann die Wirkung des Lichtes konstatieren. Besonders auffällig war die Erscheinung bei einigen Diaryl- und einigen Triarylfulgiden mit tiefer Farbnuance.

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **30,** 140.
[2]) „ „ „ „ **30,** 527.
[3]) Inaug.-Diss., Leipzig 1902, p. 15.

Name	Färbung	Belichtungszeiten		
		15 Sekunden	1 Minute	5 Minuten
α-Phenyl-δ-phenyl-fulgid	zitronengelb	schwache Dunkelfärbung, die zurückgeht	merkliche Dunkelfärbung; geht nicht zurück	Aufhellung der Farbe
α-(p-Methoxyphenyl)-δ-phenyl-fulgid	gelb	merkliche Dunkelfärbung. Geht zurück	Dunkelfärbung. Geht zurück	Dunkelfärbung. Geht nicht zurück
α-Phenyl-δ,δ-diphenyl-fulgid	orangerot	Dunkelfärbung. Geht zurück	Dunkelfärbung. Geht zurück	Dunkelfärbung. Geht nicht zurück
Paratolyl-δ,δ-diphenyl-fulgid	rotorange	0	schwache Dunkelfärbung. Geht zurück	schwache Dunkelfärbung. Geht zurück
α-Cumyl-δ,δ-diphenyl-fulgid	dunkelrot	0	schwache Dunkelfärbung. Geht zurück	schwache Dunkelfärbung. Geht zurück
α-Piperonyl-δ,δ-diphenyl-fulgid	—	merkliche Dunkelfärbung. Geht zurück	merkliche Dunkelfärbung. Geht zurück	merkliche Dunkelfärbung. Geht nicht zurück
Difural-fulgid	bichromatrot	schwache Dunkelfärbung. Geht zurück	schwache Dunkelfärbung. Geht zurück	Aufhellung der Farbe
α-Furyl-δ,δ-diphenyl-fulgid	—	Dunkelfärbung. Geht zurück	Dunkelfärbung. Geht zurück	Dunkelfärbung. Geht nicht zurück

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, läßt sich die Erscheinung der Phototropie nur bei sehr kurzer Belichtungsdauer konstatieren. Belichtet man die Fulgide länger, so findet auch zunächst eine Dunkelfärbung statt, die aber nicht wieder verschwindet. In diesem Falle ist die Färbung bedingt durch die Bildung eines isomeren Fulgides und zwar des zunächst entstehenden Allofulgides, welches ja nach meinen früheren Auseinandersetzungen fast immer eine dunklere Nuance hat, als das primäre.

Bei lang andauernder Belichtung wurde eine Aufhellung beobachtet. Diese wird wahrscheinlich der Bildung des letzten stabilen Umlagerungsproduktes, dem Isofulgid, zuzuschreiben sein.

Bei einigen anderen lichtunbeständigen Fulgiden waren keine Phototropieerscheinungen zu beobachten. Der bei ihnen nach Belichtung von 15 Sekunden hervorgerufene dunklere Farbenton kehrte selbst nach längerer Zeit nicht auf die ursprüngliche Farbe zurück. Zu ihnen gehören die folgenden Fulgide:

I. Diarylfulgide:

a) α-Piperonyl-δ-phenyl-
b) Bis-α-δ-(m-p-dimethoxyphenyl)-
c) Di-(-p-Methoxyphenyl)-

II. Triarylfulgide:

a) Primäres α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenyl-
b) α-Dimethoxyphenyl-$\delta\delta$-diphenyl-

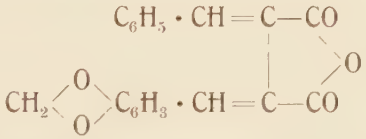
Die übrigen Fulgide sind zum größten Teil beständiger gegen die Sonnenstrahlen. Bei ihnen wurde bis zu einer Belichtungszeit von 15 Minuten keine Farbänderung wahrgenommen. Eine Aufhellung der Farbe tritt bei ihnen erst nach längerer Belichtung ein.

II. Teil.

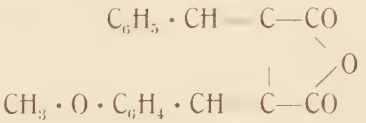
Chemische Untersuchung einiger Fulgide.

A. Einleitung und allgemeiner Teil.

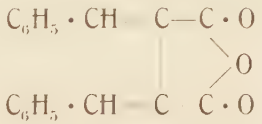
Im ersten Teil seiner Dissertation berichtet Kautzsch[1]) über einige Fulgensäuren, welche durch Kondensation verschiedener Aldehyde mit Phenylitaconsäureester erhalten werden und welche mit Acetylchlorid leicht in die folgenden Fulgide übergehen:



α-Piperonyl-δ-Phenylfulgid (aus Piperonal und Phenylitaconsäureester)



α(p-Methoxyphenyl)δ-Phenylfulgid (aus Anisaldehyd und Phenylitaconsäureester)



αδ-Diphenylfulgid (aus Benzaldehyd und Phenylitaconsäureester).

[1]) Diss., Leipzig 1904.

Ich habe diese Fulgide ebenfalls dargestellt, um die Angaben von Kautzsch über das Verhalten derselben in einigen Punkten zu ergänzen. Hierüber berichte ich im experimentellen Teil dieses Kapitels.

Ferner habe ich anstatt der Aldehyde einige Ketone auf den Phenylitaconsäureester einwirken lassen und die dabei auftretenden Reaktionsprodukte in mehrfacher Richtung untersucht.

Fluoron und Phenylitaconsäureester.

Bei der Einwirkung von Fluoron auf Phenylitaconsäureester entstehen zwei isomere Säuren $C_{24}H_{16}O_4$, von denen die erste eine zweifach ungesättigte Dicarbonsäure (Fp. 206—208°) von der Formel

$$C_6H_5 \cdot CH = C—COOH$$

$$C_6H_4 \diagdown \\ \quad\quad C = C—COOH \\ C_6H_4 \diagup$$

ist.

Die α-Diphenylen-δ-phenylfulgensäure hat eine hellorange Farbe und liefert leicht ein tief dunkelrotes Fulgid. Letzteres kann sowohl durch Einwirkung von Wärme als auch durch Licht in ein gelbes Fulgid übergeführt werden.

Die zweite bei dieser Synthese als Nebenprodukt auftretende Säure hat eine grünliche Farbe. Ich hielt sie anfangs für ein Stereoisomeres der ersten Säure und glaubte beiden Säuren die folgenden Raumformeln

$$C_6H_5—C—H \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad C—COOH \\ \quad\quad\quad | \\ COOH—C \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad C \\ \quad\quad\quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad\quad C_6H_4—C_6H_4$$

$$H—C—C_6H_5 \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad C—COOH \\ \quad\quad\quad | \\ COOH—C \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad C \\ \quad\quad\quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad\quad C_6H_4—C_6H_4$$

geben zu müssen.

Eine solche Formel steht aber nicht im Einklang mit dem Verhalten der zweiten Säure. Sie schmilzt im Gegensatz zu der ersten ohne Zersetzung und liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Maßgebend für ihre Konstitution war zunächst ihr Verhalten bei der Titration. Sie lieferte dabei Werte, die auf eine Monocarbonsäure schließen ließen. Durch überschüssiges Alkali wird sie in eine Dicarbonsäure verwandelt. Sie ist also eine Lactonsäure, deren Entstehung man durch folgende Annahme erläutern kann.[1])

Das Keton vereinigt sich mit dem Ester bei Gegenwart von Natriumäthylat zunächst unter Bildung des Natriumsalzes einer Oxysäure:

$$C_6H_5 \cdot CH = C - COONa$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> C(OH) - HC - COONa.$$

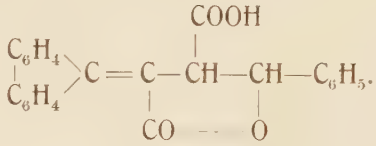
Dieses Salz wird dann beim Ansäuern unter Wasseraustritt und Bildung eines isomeren Anhydrids eine Lactonsäure folgender Formel liefern:

$$\begin{matrix} & & COOH & & \\ & & | & & \\ C_6H_4 & & & & \\ | & > C - & CH - & C = & CH - C_6H_5. \\ C_6H_4 & & | & | & \\ & & O - & CO & \end{matrix}$$

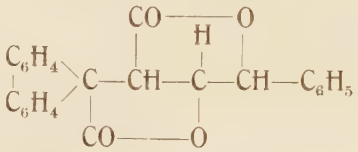
So einfach diese Erklärung ist, so muß man der Lactonsäure auf Grund ihres Verhaltens bei der Oxydation doch eine andere Formel zuerteilen. Sie wird nämlich in sodaalkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat gespalten, nicht aber unter Bildung von Benzaldehyd oder Benzoesäure, sondern von Fluoron. Man muß daher annehmen, daß nicht, wie in der obigen Formel der Benzalrest, sondern der Fluoronrest

[1]) Die von R. Eckert bei der Kondensation von Piperonal mit Bernsteinsäureester erhaltene sogenannte „vierte Säure" erwies sich ebenfalls auf Grund der Titration als Laktonsäure. cf. Eckert, Diss. Leipzig 1904.

doppelt gebunden ist mit dem Lactonringe, daß also die Säure folgende Formel hat:



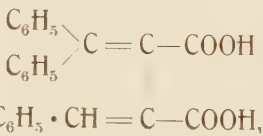
Daß etwa ein Dilacton von folgender Konstitution



vorläge, ist wenig wahrscheinlich, da eine solche Verbindung keine Säureeigenschaften zeigen dürfte.

Benzophenon und Phenylitaconsäureester.

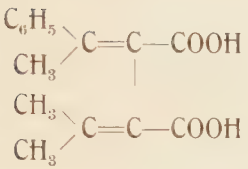
Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Diphenylitaconsäureester entsteht in guter Ausbeute die gelbe α,δ,δ-Triphenylfulgensäure[1])



welche mit Acetylchlorid ein orangegelbes Anhydrid liefert.

Ich glaubte nun auf einem anderen Wege zu derselben Säure zu gelangen und zwar durch Kondensation von Phenylitaconsäureester mit Benzophenon. Man durfte um so mehr dieselbe Säure erwarten, als schon früher Fulgensäuren auf zwei verschiedenen Wegen erhalten worden sind, z. B. die α,α,δ-Trimethyl-δ-phenylfulgensäure:

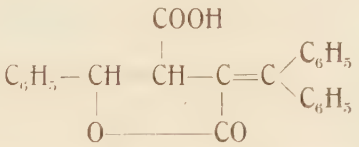
[1]) Stobbe, P. Kohlmann und Ph. Naoúm, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2656.



sowohl aus Aceton und Methylphenylitaconsäureester als auch aus Acetophenon und Dimethylitaconsäureester.[1])

Die Reaktion zwischen Benzophenon und Phenylitaconsäureester wurde in ätherischer Lösung ausgeführt, da einige Versuche in alkoholischer Lösung mißglückt waren.

Als Hauptprodukt erhielt ich eine Säure, welche nicht identisch, wohl aber isomer ist der Triphenylfulgensäure. Sie entspricht in ihrem Verhalten vollkommen der im vorigen Abschnitte geschilderten Lactonsäure. Ich gebe ihr die folgende Formel:



α-Diphenylmethylen-γ-phenyl-paraconsäure.

Die Säure läßt sich nicht anhydrisieren, sie ist einbasisch, liefert aber mit überschüssiger Alkalilauge Salze einer zweibasischen Oxysäure. Sie zerfällt bei der Oxydation unter Abspaltung von Benzophenon, aber ohne daß Benzaldehyd und Benzoesäure aufgefunden wurde.

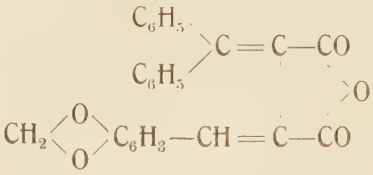
Da zu erwarten war, daß sich die beiden isomeren Säuren gegenseitig umlagern würden, habe ich einige diesbezügliche Versuche angestellt. Bei längerem Kochen der Lactonsäure mit Kalilauge entsteht die Triphenylfulgensäure. Erhitzt man dagegen die Dicarbonsäure mit Säuren oder Säuregemischen, welche in analogen Fällen Lactonisierungen bewirkten, so erhält man nicht die Lactonsäure, sondern

[1]) Stobbe, l. c.

immer nur das Anhydrid. Dieser Umlagerungsversuch scheitert also an der leichten Anhydrisierbarkeit der Fulgensäure.[1])

Piperonal und Diphenylitaconsäureester.

Bei der Einwirkung von Piperonal auf Diphenylitaconsäureester erhielt C. Kohlmann[2]) die gelbe α-Piperonyl-δδ-diphenylfulgensäure, welche beim Behandeln mit Acetylchlorid leicht ein rotes Fulgid (Fp. 201,5°)



liefert.

Dieses Fulgid wird durch Insolation in jodhaltiger Chloroformlösung in zwei andere Fulgide verwandelt, die in ihren physikalischen Eigenschaften wesentliche Unterschiede aufweisen. Diese drei Fulgide bezeichnet C. Kohlmann in folgender Weise:

1. Das aus der synthetischen Säure direkt darstellbare rote Fulgid ist das primäre Fulgid Fp. 201,5°.

2. Das zweite bei der Umlagerung gebildete, ebenfalls rote Fulgid ist das Allo-Fulgid Fp. 227°.

3. Das dritte, ebenfalls durch Umlagerung entstehende gelbe Fulgid ist das Iso-Fulgid Fp. 254—256°.[3])

Mit diesen drei Fulgiden habe ich mich im Anschluß an die C. Kohlmannschen Untersuchungen eingehend beschäftigt. Es war meine Aufgabe, den Bildungsvorgang, die

---

[1]) Die Vermutung, daß das Lösungsmittel vielleicht Einfluß auf die Bildung der Lactonsäure hätte, veranlaßte Herrn Prof. Dr. Stobbe, eine Kondensation von Diphenylitaconsäureester und Benzaldehyd ebenfalls in ätherischer Lösung von Herrn Hermann Kretschmar ausführen zu lassen. Doch auch hier wurde die erwartete Dicarbonsäure erhalten.

[2]) C. Kohlmann, l. c. p. 45.

[3]) C. Kohlmann gibt den Fp. des letzteren einige Grad höher an.

Art und Weise der Umlagerungsreaktion zu studieren und ferner die Konstitution dieser drei Verbindungen zu ergründen.

Die Umlagerung des primären Fulgids in seine Isomeren habe ich teils nach den Angaben von C. Kohlmann[1]) ausgeführt, teils habe ich neue Wege eingeschlagen. Belichtet man das primäre Fulgid in jodhaltiger Chloroformlösung, so scheidet sich nach kurzer Zeit das rote Allo-Fulgid aus. Setzt man, ohne dieses intermediär entstehende Fulgid zu isolieren, die Belichtung längere Zeit im Sonnenlicht fort, so verschwindet das Allo-Fulgid vollständig unter Aufhellung der Lösung. An seine Stelle tritt das leichter lösliche gelbe Iso-Fulgid, welches nach Entfernung des Jods beim Abdampfen der Lösung in fester Form zurückbleibt. Letzteres entsteht also sowohl aus dem primären als auch aus dem Allo-Fulgid; es wird durch weitere Belichtung nicht mehr verändert, ist also das stabilste. Diese Umlagerung geht auch durch Belichten des festen „primären" Fulgids vor sich, allerdings in bedeutend längerer Zeit.

Außer dem Licht habe ich auch die höhere Temperatur als Umlagerungsfaktor in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen. Ähnliche Versuche sind bereits von Stobbe und seinen Schülern[2]) an anderen Fulgiden ausgeführt worden. Sie erhielten hierbei meist dieselben Fulgide, welche bei der Photoreaktion entstehen, wenigstens immer das stabilste Fulgid.

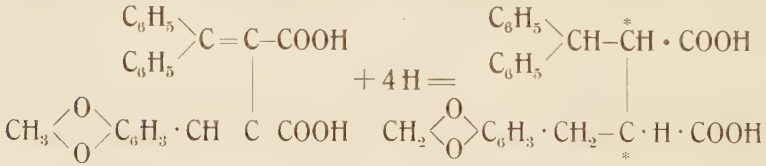
Meine Versuche nehmen einen etwas anderen Verlauf. Koche ich nämlich die Lösung des primären Fulgids in einer Flüssigkeit von genügend hohem Siedepunkt, z. B. mit Naphtalin, so findet ebenfalls eine Umlagerung statt. Ich erhielt auf diesem Wege gelbe Fulgide, die sich aber von dem Iso-fulgid durch abweichende, niedriger liegende Schmelzpunkte auszeichnen. Selbst durch lang andauerndes Kochen konnte ich niemals ein Fulgid von dem hohen Schmelzpunkt des

[1]) C. Kohlmann, Diss., Leipzig 1904.
[2]) Naoúm, Diss., Leipzig 1899; Eckert, Diss., Leipzig 1904.

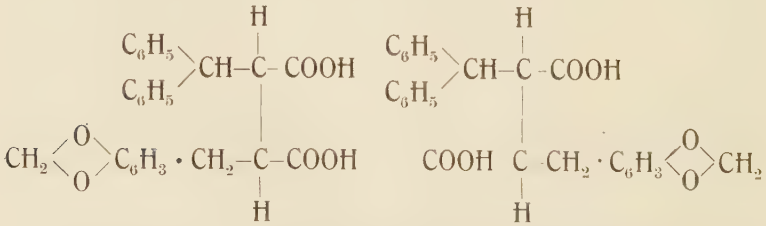
Isofulgids (254°—256°) erhalten. Meine gelben Fulgide schmolzen entweder bei 213° oder 223°.

Alle diese Fulgide, sowohl das primäre, das Allo- und Isoanhydrid als auch die beiden eben genannten, liefern bei der Analyse dieselben Werte; auch ihre Molekulargewichtsbestimmungen, die ich nach der Beckmannschen Siedemethode in einem eigens hierfür konstruierten Apparate ausführte, bestätigten die Formel $C_{25}H_{16}O_5$; sie sind daher alle monomolekular.

Um nun ihre Konstitution festzustellen, habe ich ihr Verhalten bei der Reduktion und Oxydation, ferner bei der Einwirkung von Brom studiert. Löst man die Fulgide in Natronlauge und läßt man Natriumamalgam in genügender Menge auf die Lösung der entstandenen Natriumsalze einwirken, so erhält man in jedem Fall eine oder zwei isomere Säuren mit einem Mehrgehalt von vier Wasserstoffatomen. Die Reduktion verläuft also nach folgender Gleichung:



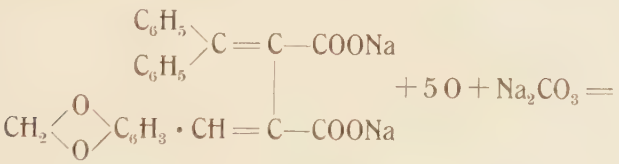
Diese Formel einer α-Piperonyl-δ,δ-Diphenylbutandicarbonsäure enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome*. Es können also zwei geometrisch isomere Butandicarbonsäuren von folgenden Formeln existieren:



Die beiden tatsächlich erhaltenen Säuren werden also diesen Formeln entsprechen.

Der Reduktionsvorgang vollzieht sich bei dem primären und dem Allofulgid ziemlich schnell, bedeutend träger bei dem Isofulgid. Trotz des großen Überschusses an Natriumamalgam erhielt ich in diesem Falle den größten Teil der unveränderten Isosäure zurück. Nur ein geringer Teil ist reduziert worden zu dem Gemisch der beiden stereoisomeren Butansäuren.

Die Oxydation der drei Fulgide erfolgte ebenfalls in alkoholischer Lösung und zwar mit Kaliumpermanganat. Man erhält bei dem primären, bei dem Allofulgid und bei den gelben Fulgiden (Fp. 213° und 223°) Piperonal- und Benzophenon, welche beide durch ihren Geruch und durch sie kennzeichnende Reaktionen nachgewiesen wurden. Die Oxydation verläuft also nach folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=C(-COONa)-CH_2-O-CH=C_6H_3 + 5\,O + Na_2CO_3 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_2\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>\!C_6H_3COH + 2\,(COONa)_2 + CO_2$$

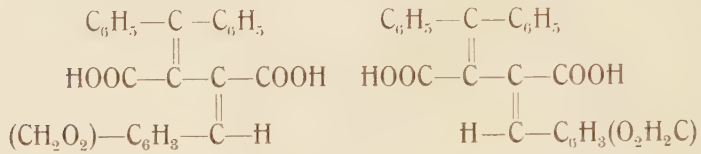
Das Isofulgid wurde viel schwerer oxydiert; es trat weder Geruch nach Benzophenon noch nach Piperonal auf; Benzoesäure war das einzige Oxydationsprodukt, welches ich isolieren konnte.

Auch bei der Einwirkung von Brom zeigten sich Differenzen bei den Fulgiden. Das primäre und das Allofulgid addieren leicht 4 Atome Brom, während das Isofulgid jedenfalls weniger Brom aufzunehmen imstande ist.

Die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

Da das primäre Fulgid und das Allofulgid sich bei allen Reaktionen gleich verhalten, wird man ihnen ohne Zweifel dieselbe Konstitutionsformel geben müssen; sie sind stereo-

isomer im Sinne der folgenden Formeln (ich schreibe der Einfachheit wegen die Formeln der Säuren):



Auch die gelben Fulgide Fp. 213° und 223° haben nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen dieselbe Konstitution. Sie sind daher als überzählige Fulgide zu bezeichnen, da die Theorie nicht mehr als zwei Formeln für α-Piperonyl-δ,δ-diphenylfulgensäuren voraussehen läßt. Diese gelben Fulgide verhalten sich übrigens bei der Insolation ganz ebenso wie das primäre und das Allofulgid, insofern als auch sie mit Leichtigkeit das Isofulgid liefern.

Über die Konstitution des Isofulgids möchte ich nichts bestimmtes anführen. Vielleicht ist auch dieses Fulgid strukturidentisch mit den obigen, sodaß also das abweichende Verhalten dieses höchst schmelzenden Isomeren gegen Wasserstoff, Sauerstoff und Brom nur durch seine größere Widerstandsfähigkeit gegen die genannten Reagentien erklärt werden müßte.

B. Experimenteller Teil.

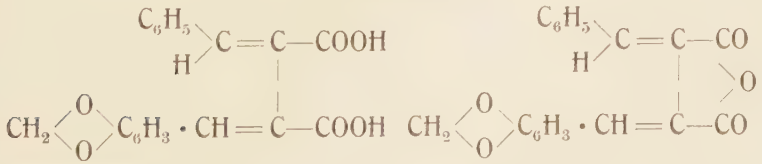
Die Darstellung des Phenylitaconsäureesters, des Ausgangsmaterials der folgenden vier Kondensationen, wurde nach den Angaben von J. Hecht[1]) vorgenommen. Trotz sorgfältigster Beachtung der Vorschrift wurde in keinem Fall die von Hecht angegebene Ausbeute erzielt. Stets schied sich beim Ansäuern der synthetisch entstandenen Natriumsalze eine große Menge Öl ab, aus dem nur verhältnismäßig wenig reine Phenylitaconsäure gewonnen werden konnte. Die Ausbeute betrug 10% der theoretischen.

Bei der Veresterung der Dicarbonsäure erhielt ich ein fast farbloses Öl, das unter einem Druck von 24 mm bei 194° destillierte.

I. Über die Kondensationsprodukte von Phenylitaconsäureester mit Aldehyden.

a) Phenylitaconsäureester mit Piperonal.

Gewinnung der α-Piperonyl-δ-phenylfulgensäure und ihres Anhydrids.



[1]) Wiener Monatshefte für Chemie **24**, 367.

Die Synthese dieser Säure wurde nach den Angaben von Kautzsch[1]) ausgeführt. Über das Verhalten bei höherer Temperatur möchte ich entgegen den Angaben von Kautzsch[2]) bemerken, daß die lufttrockene Säure beim Erhitzen auf 100° nur 0,39% an Gewicht verliert; wird die Erhitzung bis zu 150° gesteigert, so beträgt ihr Gewichtsverlust 1,14%.

0,2014 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° = 0,0008 g
0,2014 g „ „ „ „ 150° = 0,0023 g
I = 0,39% Verlust II = 1,14% Verlust.

Die Vermutung, daß hier vielleicht eine Oxysäure von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C = C\text{—}COOH$$

$$(CH_2O_2) \cdot C_6H_3\text{—}CH(OH)\text{—}C \cdot H\text{—}COOH$$

vorliege, bestätigte sich nicht, da die Elementaranalyse Wasserstoffwerte lieferte, die der oben genannten Formel entsprechen. Die Kohlenstoffwerte fielen zu gering aus.

I. 0,2536 g Substanz gaben 0,6107 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.
II. 0,2110 g „ „ 0,5077 g CO_2 „ 0,0807 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 67,43%	65,88%	65,63%
H = 4,17%	3,79%	4,28%.

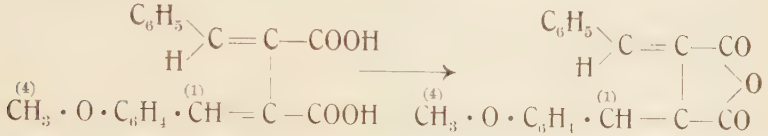
Sehr wahrscheinlich hängt der Gewichtsverlust beim Erhitzen mit einer beginnenden Anhydrisierung zusammen, was ja auch die auffallende Farbvertiefung andeutet.

Durch Behandlung der Säure mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert es in orangeroten Blättchen. Fp. 169—170°.

[1]) Kautzsch, Diss., Leipzig 1904.
[2]) Ebenda, pag. 26.

b) Phenylitaconsäureester mit Anisaldehyd.

Gewinnung der α-(p-Methoxyphenyl)-δ-phenyl-fulgensäure und ihres Anhydrids.



Auch diese Synthese wurde bereits von Kautzsch[1]) ausgeführt. Ich habe im allgemeinen seinen Erörterungen nichts hinzuzufügen. Das Anhydrid, von helloranger Farbe, zeigt den Schmelzpunkt 144°—146°. Kautzsch[2]) gibt den Schmelzpunkt 244°—247° an, was wohl auf einem Druckfehler beruhen mag.

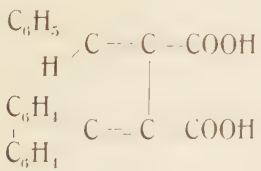
Die Molekulargewichtsbestimmung des Anhydrids, die in siedendem Chloroform ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol. Gew. gefunden	Mol. Gew. berechnet
20,73	0,1339	0,075	315	306
20,73	0,3117	0,170	324	

II. Über die Kondensationsprodukte von Phenylitaconsäureester mit Ketonen.

Phenylitaconsäureester mit Fluoron.

Die α-Diphenylen-δ-phenyl-fulgensäure.



[1]) Kautzsch, a. a. O., p. 30.
[2]) Ebenda, p. 30.

In einem Kolben von etwa 200 ccm Inhalt werden bei Eiskühlung 7,9 g Natriumäthylat (2 Mol.), 15 g Phenylitaconsäureester (1 Mol.) und 10,31 g Fluoron (1 Mol.), letztere beide gelöst in absolutem Äther, zusammengebracht. Bei Berührung mit dem Natriumäthylat färbt sich das Gemisch grün; es nimmt jedoch nach und nach eine rote Farbe an, um am Ende der Reaktion tief dunkelrot zu bleiben. Bereits nach Verlauf einer halben Stunde hat sich sämtliches Natriumäthylat gelöst. Das Gemisch wird einige Tage bei Eiskühlung sich selbst überlassen. Nach ungefähr drei Tagen hat sich eine gelbe Salzmasse abgesetzt. Diese wird von dem Äther getrennt, in Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure versetzt. Es fällt eine gelbliche Säure aus, die nach dem Kochen mit Wasser, zur Entfernung der bei der Kondensation als Nebenprodukt entstandenen Phenylitaconsäure, in eine rote zähe Masse verwandelt wird.

Die von der Salzmasse abgehobene ätherische Lösung versetzt man mit Wasser, um das darin suspendierte Natriumsalz in Lösung zu bringen und fällt gleichfalls mit Schwefelsäure, wodurch ich ebenfalls zu dem oben erwähnten Säuregemisch gelange. Diese getrocknete Rohsäure wird mit Benzol behandelt; es geht ein kleiner Teil in Lösung, während der größte Teil ungelöst bleibt.

Letzterer, die Fulgensäure, wird mehrere Male aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Die reine Säure hat eine gelbliche bis orangerote Farbe und schmilzt unter starker Zersetzung und tiefer Rotfärbung bei 206° 208°. Sie ist in den meisten Solventien leicht löslich, mit Ausnahme von Benzol und Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner hellroter Farbe auf, die sich auch bei längerem Stehen nicht merklich verändert. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die rote Farbe.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,1543 g Säure gaben 0,4411 g CO_2 und 0,0642 g H_2O
II. 0,1350 g „ „ 0,3870 g CO_2 „ 0,0573 g H_2O

Berechnet für $C_{24}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C — 78,26 %	77,96 %	78,18 %
H — 4,35 %	4,66 %	4,76 %.

Titration der Säure:

0,1514 g Säure brauchten zur Neutralisation 0,0334 g NaOH.

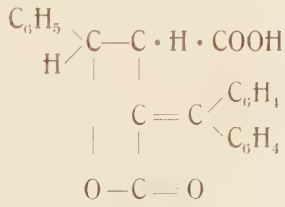
Berechnet für die Dicarbonsäure 0,0329 g NaOH.

Gebe ich 1 Mol. Natronlauge im Überschuß hinzu, so kann ich dieses 1 Mol. mit Salzsäure genau zurücktitrieren. Es liegt demnach eine zweibasische Säure vor.

1 Mol. NaOH im Überschuß gebraucht zur Neutralisation 0,0163 g HCl

Berechnet für 1 Mol. NaOH 0,0164 g HCl.

Die α-Fluorylen-γ-phenylparaconsäure.



Der durch Behandlung mit Benzol gelöste Anteil der synthetisch gewonnenen Rohsäure kristallisiert nach einiger Zeit in schönen Würfeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig den Schmelzpunkt 189° zeigen und von gelblich grüner Farbe sind.

Die Säure schmilzt unter schwacher Rotfärbung, aber nicht mit Gasentwicklung. Sie löst sich in siedendem Acetylchlorid, scheidet sich aber beim Erkalten als unveränderte Säure aus. Nach dem Reinigen mit Petroläther schmilzt sie bei 193°. Als Lactonsäure ist sie in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt, färbt sie sich tiefrot. Versuche, die Säure durch Belichtung in die Dicarbonsäure überzuführen, blieben erfolglos.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung trat deutlicher Geruch nach Fluoron auf; das Keton wurde abfiltriert und zeigte den verlangten Schmelzpunkt. Benzaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Auch Benzoesäure war nicht vorhanden; das Wasserdampfdestillat der mit Schwefelsäure angesäuerten Oxydationsflüssigkeit reagierte neutral.

Die Elementaranalyse führte zu den verlangten Werten:

0,1467 g Säure lieferten 0,4172 g CO_2 und 0,0657 g H_2O
0,1488 g „ „ 0,4250 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{24}H_{16}O_4$:	I.	II.
C = 78,25%	77,56%	77,90%
H = 4,35%	5,02%	4,89%.

Titration der Säure:

0,1252 g Säure gebrauchen zur Neutralisation 0,0146 g NaOH

Berechnet für die Monocarbonsäure: 0,0136 g NaOH.

Ich gebrauche 0,0010 g NaOH mehr als der theoretischen Menge entspricht, ein Beweis dafür, daß der Lactonring schon während der Titration teilweise gesprengt wird.

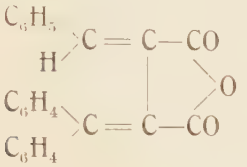
Gebe ich zur Säurelösung gleich zu Anfang 2 Mol. NaOH im Überschuß hinzu und erwärme eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so müßte der Lactonring vollständig geöffnet werden und ich müßte jetzt genau 1 Mol. NaOH mit Salzsäure zurücktitrieren. In der Tat fand ich jedoch etwas mehr. Die Salzsäure hat das Bestreben, den Lactonring schon während der Titration wieder zu schließen.

2 Mol. NaOH im Überschuß gebrauchen zur Neutralisation 0,0240 g HCl.

Berechnet für 1 Mol. 0,0136 g HCl.

Ich gebrauche also 0,0104 g HCl mehr als 1 Mol. NaOH entspricht.

Das α-Diphenylen-δ-phenyl-fulgid.



Die fein gepulverte Säure wird mit der 4—6 fachen Menge Acetylchlorid übergossen und einen Tag stehen gelassen. Nach kurzer Zeit tritt Rötung ein. Durch längeres Kochen auf dem Wasserbad geht alles in Lösung unter prächtiger Rotfärbung. Nach dem Abdampfen des Acetylchlorids bleibt eine rote Masse zurück, die aus hochsiedendem Petroläther in schönen dunkelroten Nadeln kristallisiert. Fp. 182°—183°.

Elementaranalyse des Anhydrids:

0,1916 g Anhydrid lieferten 0,5785 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C = 82,30%	82,34%
H = 4,00%	4,15%.

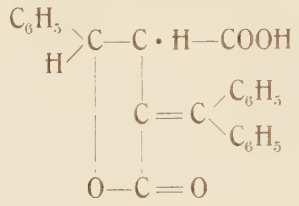
Das Anhydrid löst sich leicht in den verschiedenen Lösungsmitteln. In leichtsiedendem Petroläther ist es nahezu unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich analog der Säure mit schöner roter Farbe auf.

Setze ich eine kleine Menge in jodhaltiger Chloroformlösung dem Sonnenlicht aus, so tritt nach einigen Tagen Aufhellung der Lösung ein. Nach Entfernung des Jods und Einengen der Chloroformlösung bleibt eine gelbliche Masse zurück, die beim Umkristallisieren aus Eisessig schöne gelbe Nadeln liefert.

Durch Kochen einer kleinen Menge des Anhydrids und der fünffachen Menge Naphtalin erfolgt ebenfalls Umlagerung. Nach Entfernung des Naphtalins erhalte ich ein gelbes Produkt, das aus Eisessig in schönen Nadeln kristallisiert.

Kondensation des Phenylitaconsäureesters mit Benzophenon.

a) Gewinnung der α-(Diphenylmethylen)-γ-phenyl-paraconsäure.



2,10 g Natriumäthylat (2 Mol) werden bei Eiskochsalzkühlung mit 5 g Phenylitaconsäureester (1 Mol.) und 3 g Benzophenon (1 Mol), beide in Äther gelöst, langsam überschichtet. Das Gemisch nimmt eine rote Färbung an. Nach ungefähr drei Tagen, während welcher Zeit die Lösung bei gleicher Temperatur belassen wurde, hatte sich sämtliches Natriumäthylat gelöst und ein gelblicher Niederschlag abgesetzt. Dieser sowie das in Äther suspendierte Natriumsalz werden in Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure versetzt. Die ausfallende Säure, von gelblicher Farbe, wird durch Kochen mit Wasser von der bei der Reaktion als Nebenprodukt erhaltenen Phenylitaconsäure getrennt, getrocknet und mit Chloroform behandelt. Anfangs geht alles in Lösung; nach einiger Zeit scheidet sich aus der tief dunkelrot gefärbten Mutterlauge eine weiße amorphe Masse ab. Sie kristallisiert aus 60 %iger Essigsäure in schönen, weißen Nadeln. Fp. 203° 205°. Die Säure schmilzt unter schwacher Rotfärbung, aber nicht mit Gasentwicklung.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,1721 g Säure lieferten 0,4905 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C = 77,80 %	77,73 %
H = 4,80 %	5,22 %.

Titration der Säure:

0,1195 g Säure gebrauchten zur Neutralisation 0,0137 g NaOH.

Berechnet für die Monocarbonsäure: 0,0129 g NaOH.

Auch hier wurde die Lactonsäure durch Zugabe von 2 Mol. NaOH im Überschuß und Zurücktitrieren mit HCl nachgewiesen.

2 Mol. NaOH im Überschuß gebrauchen zur Neutralisation 0,0240 g HCl.

Berechnet für 1 Mol. NaOH: 0,0129 g HCl.

Ich gebrauche also 0,0111 g HCl mehr als 1 Mol. NaOH entspricht.[1])

Mit Acetylchlorid behandelt, liefert die Säure kein Anhydrid. Sie ist in den Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther. Brom addiert die Säure im diffusen Tageslicht sehr langsam, im Sonnenlicht bedeutend schneller. Innerhalb weniger Minuten stellte sich die ursprüngliche farblose Chloroformlösung wieder ein.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat tritt langsame Entfärbung der einfallenden Tropfen ein. Nach einiger Zeit tritt deutlicher Geruch nach Benzophenon auf. Benzaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden.

b) Versuche, die α-Phenyl-δδ-diphenylfulgensäure zu lactonisieren.

Bei der Lactonisierung wurde nach der Vorschrift von Thiele[2]) verfahren. Zirka 0,2 g Säure werden in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und mit vier Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es tritt eine vollständige Lösung,

[1]) Titration der α-Phenyl-δ-diphenyl-fulgensäure: 0,1261 g Säure gebrauchten zur Neutralisation 0,0268 g NaOH; berechnet für die Dicarbonsäure 0,0272 g NaOH.

[2]) Annalen **306**, 164.

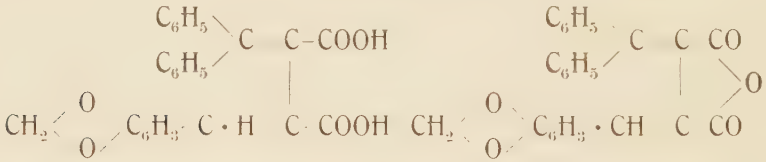
zugleich aber Rotfärbung ein. Nach kurzer Zeit erfolgt eine Abscheidung von Kristallen. Sie zeigen den Schmelzpunkt 218°, der mit dem Schmelzpunkt des Anhydrids dieser Säure identisch ist. Die Lactonisierung scheitert also an der leichten Anhydrisierung der Säure.

c) Versuch, die Lactonsäure in die Dicarbonsäure überzuführen.

Wenig Lactonsäure wird mit alkoholischer Natronlauge ungefähr zwei Stunden gekocht. Nach Entfernung des Alkohols wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Es fällt eine gelbliche Säure, die mit Acetylchlorid behandelt, sehr bald Rotfärbung zeigt. Es scheint also hier die isomere Fulgensäure entstanden zu sein.

III. Kondensation des Diphenylitaconsäureesters mit Piperonal.

Die α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenyl-fulgensäure und ihr Anhydrid.



Die Synthese dieser Fulgensäure wurde nach den Angaben von C. Kohlmann[1]) ausgeführt, Die Säure schmilzt bei 225°—226° unter starker Anhydrisierung und kristallisiert aus 50 %iger Essigsäure in Nadeln von grüner Farbe. Das aus ihr durch Behandlung mit Acetylchlorid gewonnene dunkelrote Anhydrid hat den Schmelzpunkt 201,5°.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Anhydrids wurde nach der Beckmannschen Siedemethode in Chloroform ausgeführt. Anfangs stellten sich dieser Bestimmung gerade so

[1]) C. Kohlmann, Inaug. Diss. 1904.

wie bei den unten erwähnten isomeren Fulgiden große Schwierigkeiten entgegen. Diese beruhten zum Teil auf der Schwerlöslichkeit der Anhydride, zum Teil wohl auch darauf, daß die Siedepunktserhöhung bei der geringen Menge der zur Bestimmung anzuwendenden Substanz zu gering ausfiel. Bei Benutzung des gewöhnlichen Siedeapparates, der gegen 20—25 g Lösungsmittel faßt, konnten keine mit der Theorie übereinstimmenden Resultate erzielt werden. Erst als ich einen eigens für diesen Zweck konstruierten Apparat anwandte, der das doppelte Volumen Lösungsmittel faßte und in dem ich daher auch eine größere Gewichtsmenge Substanz verwenden konnte, kam ich zu richtigen Werten.

Chloroform	Substanz	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
52,62	0,3119	0,060	362	396
52,62	0,4561	0,090	353	

Die Bromierung des Anhydrids wurde im Sonnenlicht ausgeführt. Es wurde zuerst zur Lösung von 0,1 g Anhydrid in Chloroform die für zwei Atome Brom berechnete Menge Brom-Chloroformlösung hinzugegeben. Bereits nach einer halben Stunde war eine deutliche Farbaufhellung eingetreten. Bei Zugabe von zwei weiteren Atomen Brom wiederholte sich dieser Farbenumschlag.

Oxydation des Fulgides.

Dieser Versuch wurde bereits von C. Kohlmann[1]) ausgeführt. Ich kann im allgemeinen seine Angaben bestätigen. Nur möchte ich bemerken, daß der Geruch von Piperonal durch den Benzophenongeruch[2]) verdeckt wird. Die beiden

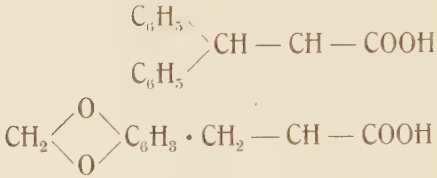
[1]) C. Kohlmann, l. c. p. 43 44.

[2]) Es wurde eine Vergleichslösung hergestellt, die dieselbe Menge Piperonal und Benzophenon enthielt, wie sie bei dem obigen Oxydationsversuche entsteht. Ich konnte nur den Geruch von Benzophenon wahrnehmen.

Oxydationsprodukte wurden weiter durch ihre charakteristischen Reaktionen nachgewiesen.

Reduktion der α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenyl-Fulgensäure.

Gewinnung der α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenylbutan-$\beta\gamma$-dicarbonsäure.



Die Fulgensäure und die zur Neutralisation nötige Menge Soda werden in Wasser gelöst, das Ganze auf dem Wasserbad erwärmt und mit dem 100fachen der erforderlichen Menge eines 4 %igen Natriumamalgams unter Einleitung eines schwachen Kohlensäurestromes versetzt. Bei der Berechnung wurde angenommen, daß vier Wasserstoffatome addiert werden. Der oben erwähnte Überschuß ist unbedingt erforderlich, um den größten Teil der Säure zu reduzieren. Auch ist es sehr von Vorteil bei Wasserbadtemperatur zu arbeiten. Ein Versuch, der bei Zimmertemperatur und mit dem 50fachen der erforderlichen Menge Natriumamalgam ausgeführt wurde, war von schlechter Ausbeute an Butandicarbonsäure; ich erhielt hierbei die Fulgensäure zum größten Teil zurück. Von dem Ende der Reaktion kann man sich dadurch überzeugen, daß ein kleines Pröbchen der neu gebildeten Säure, mit Acetylchlorid übergossen, keine Rotfärbung mehr zeigt. (Abwesenheit der Fulgensäure, die bei dieser Behandlung das rote Fulgid liefern würde.)

Das auf diese Weise erhaltene Natriumsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt. Es fällt eine weiße Säure aus, die in Äther leicht löslich ist und die aus dieser Lösung durch Zusatz von Petroläther in weißen Warzen auskristallisiert. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb, ebenso die letzten aus der

Mutterlauge sich ausscheidenden Anteile der Säure. Trennt man die weißen Warzen mechanisch von dem gelben Produkt und kristallisiert sie nochmals aus einem Gemisch von Äther und Petroläther um, oder auch aus 50%iger Essigsäure, so erhält man die farblose α-Piperonyl-δδ-diphenyl-butandicarbonsäure, welche bei 182°—183° mit starker Zersetzung, jedoch ohne Rotfärbung schmilzt.

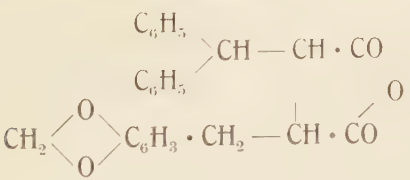
Die Elementaranalyse dieser Substanz bot große Schwierigkeiten. In keinem Falle wurden stimmende Werte für Kohlenstoff erzielt, was auf einer schweren Verbrennbarkeit der sehr hochmolekularen Substanz beruht oder auf Spuren irgend welcher Beimengungen hindeutet. Jedenfalls ist aber aus den gefundenen Zahlen auf das Vorliegen der zu erwartenden tetrahydrierten Fulgensäure zu schließen.

0,1515 g Säure lieferten 0,3936 g CO_2 und 0,0710 g H_2O
0,1575 g „ „ 0,4080 g CO_2 „ 0,0755 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{25}H_{26}O_6$:	I.	II.
C = 71,8%	70,75%	70,74%
H = 5,3%.	5,24%	5,36%.

Die Butandicarbonsäure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; in Petroläther ist sie fast unlöslich. Bei Benetzung mit konzentrierter Schwefelsäure bräunen sich die Kristalle; nach und nach tritt eine schmutzige Rotfärbung und grünliche Fluoreszenz ein. Die kristallographische Untersuchung blieb erfolglos, da keine charakteristischen Merkmale der Kristalle beobachtet wurden.

Das Anhydrid der α-Piperonyl-δδ-diphenyl-butan-βγ-dicarbonsäure.



Zirka 2 g Säure werden mit der 5—10fachen Menge Acetylchlorid behandelt. Es geht alles in Lösung; nach dem Verdampfen des Acetylchlorids scheidet sich eine weiße Masse ab, die aus Eisessig in weißen Nadeln auskristallisiert. Fp. 170°—172° ohne Zersetzung. Die Mutterlauge ist rötlich gefärbt.

Verbrennung des Anhydrids.

0,1722 g Anhydrid gaben — g CO_2 und 0,0743 g H_2O
0,1418 g „ „ 0,3903 g CO_2 „ 0,0587 g H_2O
0,1787 g „ „ 0,4908 g CO_2 „ 0,0836 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{25}H_{20}O_5$:	I.	II.	III.
C = 75,00%	—	75,05%	74,91%
H = 5,00%.	5,05%	4,64%	5,23%.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, mittelschwer in Äther, Petroläther und Eisessig, fast unlöslich in leichtsiedendem Petroläther. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine Grünfärbung auf, die nach und nach in Rot übergeht. Die durchsichtigen Kristalle haben folgende Form:

Das Allofulgid.

Ich erhielt es nach den Angaben von C. Kohlmann[1]) durch geeignete Belichtung des primären Anhydrids in jodhaltiger Äther-Petrolätherlösung. Ich kann Kohlmanns Angaben in jeder Weise bestätigen, möchte aber noch einige Zusätze machen. Arbeitet man mit gesättigten Lösungen, so geht die Reaktion bedeutend rascher von statten. Als Lichtquelle benutzte ich das elektrische Bogenlicht.

[1]) C. Kohlmann, l. c. p. 45.

3 g Anhydrid und 0,03 g Jod wurden in einem Gemisch von 1 Teil Petroläther und 4 Teilen Chloroform bis zur Sättigung gelöst. Wird diese Lösung bei Zimmertemperatur dem elektrischen Bogenlicht ausgesetzt, so scheiden sich nach ungefähr drei Stunden rote Nädelchen ab. Fp. 227°. Weit schneller erfolgt die Ausscheidung, wenn man die siedende Lösung belichtet. Bereits nach einer halben Stunde war hier die Umlagerung beendet.

Das Allo-Fulgid hat die von C. Kohlmann beschriebenen Eigenschaften. Ich führte eine Molekulargewichtsbestimmung aus in derselben Weise, wie mit dem primären Fulgid.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
50,96	0,2001	0,038	378,2	396
50,96	0,5270	0,095	398,4	

Das Allo-Fulgid addiert ebenso wie das primäre Fulgid in Chloroformlösung Brom. Die Addition wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen und auch hier war sie an dem eintretenden Farbenumschlag deutlich zu beobachten.

Beim Auflösen in Natronlauge entsteht das Salz der Allofulgensäure.

Reduktion der Allofulgensäure.

Die Reduktion dieser Säure wurde ebenso ausgeführt wie diejenige der primären Fulgensäure. Die 100fache Menge Natriumamalgam und die Erwärmung waren auch hier erforderlich. Ich erhielt auf diese Weise ebenfalls eine weiße Säure, die bei 183° — 185° unter starker Zersetzung schmolz. Ein Gemisch der Säure mit der eben erwähnten α-Piperonyl-δδ-diphenyl-butandicarbonsäure zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Auch das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure ist gleich bei beiden Säuren.

Aus der Äther-Petroläther-Mutterlauge scheidet sich eine zweite Säure ab, die den Schmelzpunkt 165°—170° zeigt und

höchst wahrscheinlich isomer ist mit der höher schmelzenden Butandicarbonsäure.

Durch Lösen der bei dieser Reduktion erhaltenen Säure in Acetylchlorid erhielt ich ein Gemisch von Anhydriden, die sich beim Einengen in verschiedenen Kristallen ausscheiden; die einen in der charakteristischen Form des oben beschriebenen Butandicarbonsäureanhydrids. Leider war es mir wegen der kleinen verfügbaren Menge nicht möglich, die Kristalle durch fraktionierte Kristallisation zu trennen.

Oxdation der Allofulgensäure.

Sie verlief analog der Oxydation des primären Fulgids. Die Entfärbung der allmählich zugetropften Kaliumpermanganatlösung schien hier etwas rascher vor sich zu gehen. Ich erhielt wieder Benzophenon und Piperonal und wies sie durch ihre Reaktionen nach.

Das Isofulgid.

Dieses Anhydrid entsteht nach C. Kohlmann[1]) durch Einwirkung des Sonnenlichts auf eine Lösung des primären und des Allofulgides. Auch hier ließ ich die Umlagerung in gesättigten Lösungen von Chloroform-Petroläther unter Zugabe von Jod vor sich gehen. Als Zwischenprodukt trat das Allofulgid auf, dessen Ausscheidung bei abwechselnder Bestrahlung nach ca. einem Tag in roten Nädelchen erfolgte. Nach zwei weiteren Tagen hatten sich die Kristalle wieder gelöst und die rote Lösung war in eine gelbe übergegangen. Nach Entfernung des Jodes durch Ausschütteln mit einer wässerigen Natriumthiosulfatlösung, Trocknen und Einengen der Lösung, bleiben gelbe schmierige Produkte zurück, die durch Behandlung mit Eisessig kristallinisch werden. Fp. 254°.

Die Molekulargewichtsbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

---

[1]) C. Kohlmann, l. c. p. 45 u. 47.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
49,73	0,2569	0,046	411	396
49,73	0,3686	0,071	382	

Die Isofulgensäure.

Wird das Isofulgid in Natronlauge gelöst, und die Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, so fällt die Isosäure als gelbe amorphe Masse aus. Nach dem Reinigen mit 60%iger Essigsäure schmilzt sie bei 264°—265° ohne Zersetzung. Bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich gelb, um nach einiger Zeit in eine tiefe Grünfärbung überzugehen.

Reduktion der Isofulgensäure.

Die Reduktion wurde in ganz analoger Weise vorgenommen, wie ich es bei den isomeren Säuren beschrieben habe. Trotz des großen Überschusses an Natriumamalgam erhielt ich zum größten Teil eine Säure, die einen Stich ins Gelbliche zeigt. Aus ihr konnte ich selbst durch häufiges Umkristallisieren nur wenig einer farblosen Säure gewinnen. Dieses letztere Produkt sintert bereits bei 160°, schmilzt aber erst vollständig bei 182° unter starker Zersetzung. Es zeigt also denselben Schmelzpunkt wie die Piperonyl-diphenyl-butandicarbonsäure.

Ein Versuch, die Isosäure mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren, war resultatlos. Es fiel aus der sauren Lösung durch Zusatz von Wasser eine amorphe gelbliche Masse aus, die ich nicht zur Kristallisation bringen konnte.

Um zu erfahren, ob die bei der Einwirkung von Natriumamalgam entstandene gelbliche Säure etwa ein Gemisch der Butandicarbonsäure und der unverändert gebliebenen Isofulgensäure sei, habe ich folgende Versuche angestellt:

Die bei der Reduktion vorwiegend erhaltene gelbliche Säure sintert bei 223° zusammen, schmilzt jedoch erst vollständig bei 235°. Sie zersetzt sich nicht beim Schmelzen, gerade so wenig wie die Isofulgensäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, tritt zuerst Bräunung auf, die nach und nach in eine schmutzige Rotfärbung übergeht. An der Oberfläche ist grünliche Fluoreszenz zu beobachten. Dieses Verhalten deutet auf dasselbe Produkt hin, das ich bei der Reduktion der primären und der Allosäure erhalten habe. Nach Verlauf von zwei Tagen hat sich das Gemisch wie bei der Isosäure grün gefärbt.

Ein Gemisch der Isosäure und der mit Natriumamalgam behandelten gelblichen Säure zeigt den Schmelzpunkt 240° ohne Zersetzung. Es liegt also höchst wahrscheinlich ein Gemisch unveränderter Isosäure und tetrahydrierter Säure vor.

Die Anhydrisierung konnte wegen der geringen Menge der gewonnenen reinen Butansäure nicht vorgenommen werden.

Oxydation der Isofulgensäure.

Die Oxydation der Isofulgensäure (0,5 g) ging träge von statten. Die einfallenden Tropfen der Kaliumpermanganatlösung entfärbten sich langsamer (etwa in der doppelten Zeit) als bei den gleichen Versuchen mit dem primären und dem Allofulgid. Auch machte sich hier weder Geruch nach Benzophenon noch Piperonal bemerkbar. Die geringe Menge des ätherischen Auszuges der alkalischen Oxydationsflüssigkeit reduzierte ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam. Erst nach Verlauf von zwei Tagen trat Trübung der Lösung ein.

Wird die alkalische Oxydationsflüssigkeit eingeengt und angesäuert, so fällt unveränderte Isosäure aus, ungefähr $^1/_{10}$ der angewandten Menge (0,15 g). Zum größten Teil hat sich ein in Wasser lösliches Produkt gebildet. Wird diese Lösung im Extraktionsapparat bis zur Erschöpfung ausgeäthert und der Äther im getrockneten Luftstrom abgeblasen, so bleibt eine gelblichbraune kristallinische Masse zurück, welche nur

zum Teil in siedendem Benzol löslich ist. Der gelöste Anteil hinterbleibt nach dem Abdampfen des Benzols in schönen durchsichtigen Kristallen, welche teilweise unter Entwicklung des charakteristischen Benzoesäuregeruches sublimieren. Das Sublimat und auch der nicht verflüchtigte Anteil waren zu gering, um weitere Versuche anzustellen.

Der in Benzol unlösliche Teil löst sich in heißem Wasser und kristallisiert beim Erkalten wieder aus.

Die Oxydation des Isoanhydrids scheint also in analoger Weise, wie die Oxydation des Isodibenzalbernsteinsäureanhydrids[1]) verlaufen zu sein.

Ein Oxydationsversuch, der mit einem großen Überschuß an warmer Kaliumpermanganatlösung vorgenommen wurde, führte ebenfalls nicht zu den Spaltungsprodukten Benzophenon und Piperonal. Die Oxydation verläuft also in gleicher Weise wie die eben beschriebene.

Die Addition von Brom konnte nicht festgestellt werden. Bei Zugabe von zwei Atomen Brom zur Chloroformlösung des Isoanhydrids trat keine Aufhellung der Farbe ein, obwohl die Lösung mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Durch Eindampfen der dunklen Lösung unter wiederholt erneuertem Chloroformzusatz wurde das Brom völlig entfernt und der Rückstand über Natronkalk getrocknet. Das zurückbleibende Produkt hat ein dunkelbraunes Aussehen.

Verhalten des α-Piperonyl-δ,δ-diphenyl-fulgides in siedender Naphtalinlösung.

Nach der von C. Kohlmann[2]) angegebenen Methode verwandelt sich das primäre Fulgid durch Belichtung seiner jodhaltigen Chloroformlösung in das Isoanhydrid. Ich habe diese Reaktion wiederholt ausgeführt, versuchte aber außerdem das Isoanhydrid auf andere Weise zu erhalten.

[1]) cf. von Vigier, l. c. p. 27 28.
[2]) C. Kohlmann, l. c. p. 47.

1 g Anhydrid (Fp. 201,5°) wird mit 5 g Naphtalin 6 Stunden gekocht. Bereits nach einer halben Stunde tritt sehr deutliche Aufhellung der tief dunkelroten Lösung ein. Nach Entfernung des Naphtalins durch Sublimation hinterbleiben gelbliche Schmieren, die aus ihrer Eisessiglösung in schönen gelben Kristallen ausfielen. Fp. 213°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren erzielte ich keine Erhöhung des Schmelzpunktes.

Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung führten zu Werten, die einer Formel $C_{27}H_{16}O_5$ entsprechen. Das entstandene Produkt ist also isomer mit den drei vorher beschriebenen Anhydriden. Bei der Oxydation traten als Spaltungsprodukte Benzophenon und Piperonal auf. Auch addierte das Anhydrid Brom in Chloroformlösung.

0,2071 g Anhydrid lieferten 0,5712 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{16}O_5$:	Gefunden:
C — 75,76 %	75,24 %
H = 4,04 %.	4,11 %.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
50,42	0,1980	0,040	359	396
50,42	0,3078	0,055	406	

Ein zweites Erhitzen mit Naphtalin führte zu einem ganz ähnlichen Produkte, welches aber etwas höher, bei 223°, schmolz. Auch bei öfteren Wiederholungen dieser Versuche kam ich zu denselben Produkten. Die auf diese Weise erhaltenen Anhydride wurden aus Eisessig umkristallisiert und zeigten einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 213°—218° bezw. 223°—228°.

Erst als ich sie in jodhaltiger Chloroformlösung dem Sonnenlicht mehrere Tage aussetzte, gelangte ich zum Isoanhydrid.

Vita.

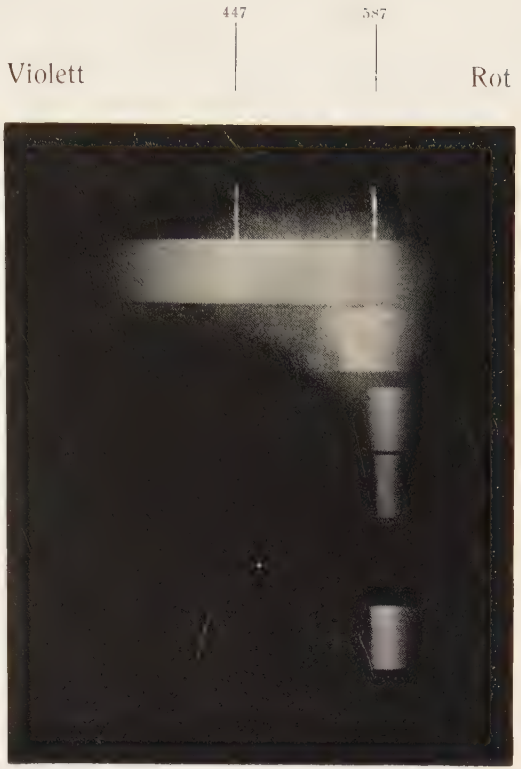
Ich, Theodor Badenhausen, evangelischer Konfession, wurde als Sohn des Gutsbesitzers Hermann Badenhausen am 6. September 1879 zu Ermschwerd, Kreis Witzenhausen, geboren. Im September 1899 bestand ich zu Cassel die Reifeprüfung am Realgymnasium. Hierauf studierte ich vier Semester in Göttingen und acht Semester in Leipzig Chemie, Physik und Mineralogie. Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Husemann, Kötz, Nernst, Riecke, Rhumbler, Stark, Wagner, Wallach in Göttingen und der Herren Hantzsch, Ley, Rassow, Stobbe, Wiener, Wislicenus, Zirkel in Leipzig.

Allen meinen Herren Lehrern sei für die Anregung, die sie mir gegeben haben, hiermit mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Photogramm I.

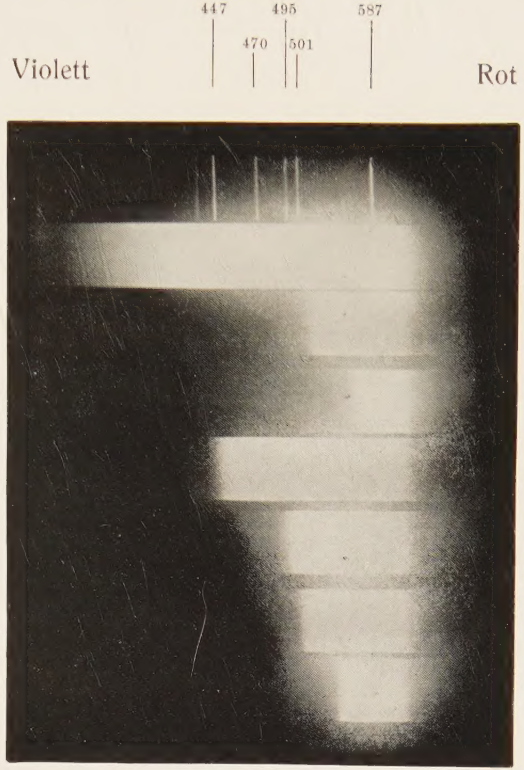
Spectra der Heliumlinien	Belichtungszeiten:
des reinen Chloroforms	6 Minuten
der Tetramethyl-Lösungen	6 Minuten
der α-Phenyl-δ,δ-dimethyl-Lösungen .	6 Minuten
der α,α-dimethyl-δ,δ-diphenyl-Lösungen	6 Minuten
der α-Phenyl-δ,δ-diphenyl-Lösungen . .	6 Minuten
der Tetraphenyl-Lösungen	6 Minuten

Photogramm II.



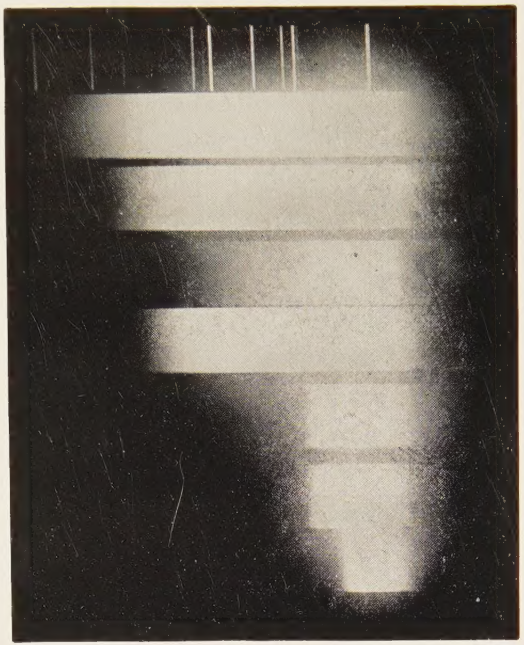
Spectra der Heliumlinien	Belichtungszeiten:
des reinen Chloroforms	15 Minuten
der α-Diphenylen-δ,δ-dimethyl-Lösungen.	15 Minuten
der α-Diphenylen-δ-phenyl-Lösungen . .	15 Minuten
der α-Diphenylen-δ,δ-diphenyl-Lösungen.	15 Minuten
der Bis-diphenylen-Lösungen.	15 Minuten
der α-Diphenylen-δ,δ-diphenyl-Lösungen.	30 Minuten
der Bis-diphenylen-Lösungen.	30 Minuten

Photogramm III.



	Spectra der Heliumlinien	Belichtungszeiten:
	des reinen Chloroforms	6 Minuten
a	der α-Phenyl-δ,δ-diphenyl-fulgid-Lösungen	6 Minuten
a	der α-Styryl-δ,δ-diphenyl-fulgid-Lösungen	6 Minuten
	der α-Piperonyl-δ,δ-dimethyl-fulgid-Lösungen	6 Minuten
	der α-Piperonyl-δ-methyl-δ-phenyl-fulgid-Lösungen	6 Minuten
b	der α-Piperonyl-δ-methyl-δ-(β-Naphtyl)-fulgid-Lösungen	6 Minuten
b	der α-Piperonyl-δ,δ-diphenyl-fulgid-Lösungen	6 Minuten

Photogramm IV.



Spectra der Heliumlinien	Belichtungszeiten:
des reinen Chloroforms	6 Minuten
der α-Phenyl-δ,δ-dimethyl-fulgid-Lösungen	6 Minuten
der α-Furyl-δ,δ-dimethyl-fulgid-Lösungen .	6 Minuten
der α-Phenyl-δ-phenyl-fulgid-Lösungen . .	6 Minuten
der α-Furyl-δ-Furyl-fulgid-Lösungen . . .	6 Minuten
der α-Phenyl-δ,δ-diphenyl-fulgid-Lösungen	6 Minuten
der α-Furyl-δ,δ-diphenyl-fulgid-Lösungen .	6 Minuten